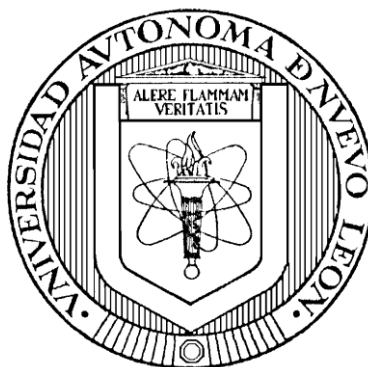


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS DE NANOCOMPÓSITOS ADSORBENTES CON
PROPIEDADES MAGNÉTICAS PARA LA SEPARACIÓN DE
HIDROCARBUROS EN AGUA DENTRO DE UN REACTOR**

Por

BRENDA VIRIDIANA GÓMEZ LOMELÍ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN
CIENCIAS con Orientación en Química de los Materiales**

2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de aprobación de tesis:

**SÍNTESIS DE NANOCOMPÓSITOS ADSORBENTES CON PROPIEDADES
MAGNÉTICAS PARA LA SEPARACIÓN DE HIDROCARBUROS EN AGUA
DENTRO DE UN REACTOR**

Aprobación de tesis:

Dr. Boris I. Kharissov
Presidente

Dr. Israel Alejandro López Hernández
Secretario

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro
Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de aprobación de tesis:

**SÍNTESIS DE NANOCOMPÓSITOS ADSORBENTES CON PROPIEDADES
MAGNÉTICAS PARA LA SEPARACIÓN DE HIDROCARBUROS EN AGUA
DENTRO DE UN REACTOR**

Dr. Boris I. Kharissov

Director de Tesis

Dr. Israel Alejandro López Hernández

Revisor

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro

Revisor

Dr. Luis Ángel Garza Rodríguez

Revisor

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de Estudios de Posgrado

**SÍNTESIS DE NANOCOMPÓSITOS ADSORBENTES CON PROPIEDADES
MAGNÉTICAS PARA LA SEPARACIÓN DE HIDROCARBUROS EN AGUA
DENTRO DE UN REACTOR**

Dr. Boris Ildusovich Kharissov
Director de tesis

Dra. Yolanda Peña Méndez
Co-Directora

RESUMEN

Brenda Viridiana Gómez Lomelí

Fecha de Graduación: 2020

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: SÍNTESIS DE NANOCOMPÓSITOS ADSORBENTES CON PROPIEDADES MAGNÉTICAS PARA LA SEPARACIÓN DE HIDROCARBUROS EN AGUA DENTRO DE UN REACTOR

Número de páginas: 109

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química de los Materiales

Área de estudio: Nanoquímica

Propósito y Método del Estudio:

Se propone el uso de nanomateriales como materiales adsorbentes en derrames de petróleo como método de limpieza secundaria. En comparación con los materiales adsorbentes existentes, los nanomateriales tienen mayor área superficial que aumenta su capacidad de adsorción, son de menor tamaño y pueden ser reutilizados para no generar grandes cantidades de desechos. En este proyecto se estudió el proceso de adsorción de dos diferentes nanomateriales y un compuesto a base de ellos sobre el crudo de petróleo fuera y dentro de un reactor. Primero, se sintetizaron nanopartículas de óxido de hierro por coprecipitación química y nanotubos de carbono por rocío pirolítico, el compuesto se obtuvo por medio de ultrasonido; los cuales se caracterizaron por XRD, FT-IR, SEM, EDS, VSM y Raman; para después ser empleados en los procesos de adsorción fuera y dentro del reactor.

Contribuciones y Conclusiones:

Se sintetizaron nanopartículas de óxido de hierro mediante coprecipitación química obteniendo una mezcla de fases de γ y α -Fe₂O₃ con morfologías esféricas y de agujas con tamaños de 19 nm las cuales presentaron una capacidad de adsorción de 0.722 g/g en adsorción por contacto y 1.03 g/g dentro del reactor sobre el crudo de petróleo; además se sintetizaron nanotubos de carbono de pared múltiple por rocío pirolítico con morfologías de torsión con diámetros de 16 a 80 nm y longitud superior a 1 μ m, los cuales presentaron una adsorción de 3.337 g/g en adsorción convencional y 3.835 g/g dentro del reactor. Por último, se obtuvo un nanocompuesto de nanopartículas de óxido de hierro y nanotubos de carbono mediante ultrasonido y tratamiento térmico; este presentó una capacidad de adsorción de 3.956 g/g en adsorción convencional y 4.052 g/g empleando el reactor sobre el crudo de petróleo.

FIRMA DEL ASESOR: _____

Dr. Boris I. Kharissov

DEDICATORIA

A mi abuelo

Por ser mi gran ejemplo

“Si quieres vivir una vida feliz, átalala a una meta, no a una persona o a un objeto”.

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar las Gracias primeramente a Dios por darme la oportunidad de estar aquí y darme la fortaleza para seguir adelante.

A toda mi familia por dejarme seguir adelante: A mi mamá Patricia, a mis hermanos Bryan y Juan y a ese pequeñito que cambió nuestras vidas gracias, Ulises; a mis abuelos Marcelino y Guadalupe, a mis tíos, Gabriel y Marisela, a mi sobrino Juan Diego. Y a todos los demás que voluntaria o involuntariamente estuvieron conmigo y me ayudaron a cumplir una meta más en mi vida, gracias.

A mi asesor el Dr. Boris I. Kharissov por permitirme ser parte de sus proyectos de investigación, por su gran compromiso y dedicación en este proyecto de tesis; por comprenderme y apoyarme en todo momento, muchas gracias.

A mi co-asesora la Dra. Yolanda Peña Méndez por ser como mi segunda mamá durante la maestría que siempre estuvo al pendiente de mí, por escucharme y siempre estar ahí cuando la necesitaba, por siempre decirme las palabras correctas que me ayudaban a seguir trabajando, gracias.

A los integrantes de comité tutorial: Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro, Dr. Israel Alejandro López Hernández y Dr. Luis Ángel Garza Rodríguez por el tiempo

que dedicaron para revisar este trabajo, por sus comentarios, correcciones y aportaciones que ayudaron a mejorarlo.

A la Facultad de Ciencias Químicas por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto. A la Dra. Ma. Idalia Gómez de la Fuente por sus regaños, consejos y comprensión, pero sobre todo por el apoyo brindado para llevar a cabo este trabajo. Al Dr. Tomas C. Hernández García por el apoyo brindado para el uso de equipos y material de laboratorio.

A la Dra. Lorena Leticia Garza Tovar de FCQ por el apoyo en el análisis de las muestras en Difracción de Rayos X, al Dr. Marco Antonio Garza Navarro de FIME por el apoyo en la medición de las propiedades magnéticas, a la Dra. Beatriz Ortega Aguirre por su apoyo en la síntesis de los nanotubos de carbono y a la Dra. Alejandra García García de CIMAV por el apoyo en el análisis de las muestras mediante Espectroscopía Raman.

A mis compañeros del Laboratorio de Materiales I, a mis compañeros del grupo de trabajo del Dr. Boris, a todos los maestros e investigadores del posgrado de Química de Materiales, a la Facultad de Ciencias Químicas, a la Universidad Autónoma de Nuevo León y a CONACyT por la beca otorgada para realizar mis estudios de posgrado.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
RESUMEN	v
DEDICATORIA	vi
AGRADECIMIENTOS	vii
TABLA DE CONTENIDO	ix
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABLAS	xv
NOMECLATURA	xvi
1 INTRODUCCIÓN	2
1.1 Fenómenos de volumen y superficie	4
1.2 Materiales adsorbentes	6

1.3	Nanotubos de carbono	10
1.4	Óxidos de hierro	12
1.4.1	Maghemita	13
2	ANTECEDENTES	16
2.1	Hipótesis	29
2.2	Objetivo general	29
2.2.1	Objetivos específicos	29
2.3	Metas	31
3	MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	33
3.1	Nanotubos de carbono	33
3.1.1	Reactivos químicos	33
3.1.2	Síntesis por rocío pirolítico	33
3.2	Nanopartículas de maghemita	35
3.2.1	Reactivos químicos	35
3.2.2	Síntesis por coprecipitación química	35
3.2.2.1	Oxidación en el ambiente	37

3.2.2.2	Oxidación forzada	37
3.3	Síntesis del nanocompósito	38
3.4	Desarrollo del reactor	39
3.5	Pruebas de adsorción	41
3.5.1	Adsorción convencional	41
3.5.2	Adsorción dentro del reactor	43
3.5.3	Capacidad de adsorción	44
3.6	Técnicas de caracterización	45
3.6.1	Difracción de Rayos X	45
3.6.2	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	47
3.6.3	Espectroscopía Raman	49
3.6.4	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo	51
3.6.5	Magnetómetro de Muestra Vibrante	52
3.7	Disposición de residuos	53
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
4.1	Nanotubos de carbono	56
4.1.1	Análisis estructural, químico y morfológico	56

4.2	Nanopartículas de maghemita	63
4.2.1	Análisis estructural, químico, morfológico y magnético	63
4.3	γ -Fe ₂ O ₃ /NTCs	76
4.3.1	Análisis químico y óptico	76
4.4	Adsorción	81
4.4.1	Nanotubos de carbono	81
4.4.2	Nanopartículas de Fe ₂ O ₃	85
4.4.3	γ -Fe ₂ O ₃ /NTCs	87
5	CONCLUSIONES	89
	REFERENCIAS	95

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Fenómenos de sorción.	4
2.	Representación tridimensional de los nanotubos de carbono.	10
3.	Estructuras cristalinas de (a) Fe_3O_4 y (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.	14
4.	Proceso de síntesis de NTCs por rocío pirolítico.	34
5.	Diseño de reactor.	40
6.	Diseño de perfil del sistema de reacción.	40
7.	Diferentes tipos de vibraciones moleculares.	48
8.	Representación de los tres tipos de luz dispersada.	50
9.	Difractograma de NTCs.	57
10.	Espectro Raman de NTCs.	59
11.	Micrografías de NTCs a) $1\mu\text{m}$ b) 100 nm .	61
12.	Espectro de análisis EDS de NTCs.	62

13.	Difractograma de Amb 96 y su comparación con diferentes fases de óxido de hierro.	64
14.	Difractograma de F1 y su comparación con diferentes fases de óxido de hierro.	66
15.	Espectro de IR de las muestras Amb 96 y F1.	69
16.	Micrografías de Amb 96 a) 1 μm b) 100 nm.	70
17.	Espectro EDS de Amb 96.	71
18.	Curva de histéresis de Amb 96 a) 4.5 K y b) 300 K.	73
19.	Curva de histéresis de F1 a) 4.5 K y b) 300 K.	74
20.	Espectro de IR de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NTCs}$.	76
21.	Espectro Raman de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NTCs}$.	78
22.	Imágenes ópticas del composito.	80
23.	Adsorción de NTCs a diferentes tiempos.	82
24.	Adsorción de NTCs empleando el reactor.	83
25.	Adsorción de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NTCs}$ empleando el reactor.	88

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1.	Porcentaje en masa y atómico de NTCs.	62
2.	Porcentaje en masa y atómico de Amb 96.	72
3.	Capacidad de adsorción de nanopartículas de óxido de hierro.	85

NOMENCLATURA

XRD	X-ray Diffraction	Difracción de Rayos X
FT-IR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
SEM	Scanning Electron Microscopy	Microscopía Electrónica de Barrido
EDS ó EDXS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy	Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva
VSM	Vibrating Sample Magnetometer	Magnetómetro de Muestra Vibrante
NP		Nanopartículas
NT		Nanotubos de carbono
OA		Oxidación en el ambiente
OF		Oxidación forzada
Amb 96		Muestra obtenida después de 96 h de oxidación
F1		Muestras obtenidas mediante oxidación forzada

CAPÍTULO 1

En este primer capítulo se exponen algunos de los problemas causados por los derrames de petróleo, además de algunas técnicas y métodos que se han empleado en su remediación. Posteriormente se hace mención acerca del fenómeno de sorción que presentan los materiales absorbentes y adsorbentes; finalizando con una introducción acerca de los materiales de interés en este proyecto.

INTRODUCCIÓN

El petróleo y sus derivados han sido los recursos energéticos más importantes y utilizados por la humanidad desde hace mucho tiempo hasta nuestros días; sin embargo, debido al crecimiento poblacional, la demanda energética por parte de la sociedad y la dependencia actual de este recurso se ha acelerado su agotamiento¹.

Por otra parte, la contaminación causada en el planeta por los hidrocarburos y sus derivados es uno de los principales temas de interés en los últimos años², siendo uno de los mayores problemas la contaminación generada a causa de derrames de petróleo; los cuales ocurren, generalmente en mar abierto, durante cada una de las fases a las que el petróleo es sometido (exploración, explotación, transporte, refinamiento y almacenamiento), para su obtención final³.

Cuando se presenta un derrame es indispensable actuar de manera inmediata para disminuir los daños que pueda ocasionar; para ello se han empleado diversos métodos de contención y remediación, como el uso de desnatadoras, barreras de contención, dispersantes químicos, agentes biológicos, quemas controladas y limpiezas manuales⁴. Sin embargo, la mayoría de estos métodos tienen sus propias limitaciones inherentes, tales como una menor eficiencia, un proceso de tratamiento complicado o de alto costo; además de que es casi nula la posibilidad de recuperación del petróleo⁵.

Además, se han usado diferentes técnicas para el tratamiento de agua contaminada con petróleo como son la ósmosis inversa, filtración (ultra y micro), separación por gravedad y tratamientos biológicos, donde cada una de ellas presenta ciertas ventajas y desventajas⁶. Pero cuando este tipo de técnicas y métodos no resultan adecuadas se hace uso de diferentes tipos de materiales absorbentes y adsorbentes.

Los materiales absorbentes y adsorbentes permiten retirar una mayor cantidad del petróleo derramado en lugares menos accesibles. Además, es posible la recuperación del petróleo de una manera sencilla una vez terminadas las labores de contención y limpieza. Sin embargo, estos materiales deben ser empleados de manera controlada para minimizar problemas secundarios⁷, concretamente al crear cantidades excesivas de desechos que podrían aumentar considerablemente los costos de una respuesta a un derrame.

La recuperación de los hidrocarburos contenidos en los materiales absorbentes y adsorbente generalmente, se lleva a cabo por compresión mecánica, centrifugación o extracción con disolventes; pero la mayoría son incinerados, esto por ser la opción más viable para eliminar los contaminantes; lo cual provoca pérdidas tanto de hidrocarburos como del material al no poder ser reutilizados, además de que genera una mayor contaminación.

Debido a esta situación, se ha intensificado la búsqueda de nuevos materiales que puedan ser usados como materiales absorbentes y/o adsorbentes que sean

eficientes, selectivos, reutilizables y de los cuales sea posible la recuperación de los hidrocarburos de una manera más simple.

1.1 Fenómenos de volumen y superficie

En las interfases de un sistema, la concentración de la sustancia (ya sea líquida o gaseosa) en la superficie es mayor que en el volumen total; este fenómeno se llama *sorción* y la sustancia (ya sea líquida o gaseosa) en la cual se efectúa dicho fenómeno es el *sorbente*. La *sorción* abarca varios fenómenos, entre los más importantes destacan la *absorción* y la *adsorción*. En la Figura 1 se muestra un ejemplo de la diferencia entre los tres tipos de fenómenos.

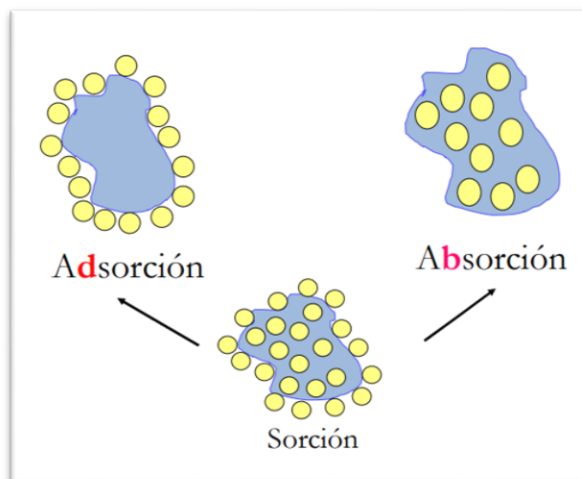


Figura 1. Fenómenos de sorción⁸.

La absorción es el fenómeno de sorción en el que átomos, moléculas o iones pasan de una fase fluida (líquido o gas) a otra fase que puede ser fluida o sólida; donde existe la transferencia de materia de una fase A (absorbato) a una fase B (absorbente) donde la sustancia absorbida difunde en el material absorbente quedando disuelta o dispersa en él⁹. La absorción suele darse por procesos físicos, como la disolución de absorbato en el absorbente; pero también químicos, cuándo el absorbato sufre una reacción química con algún componente del absorbente.

Mientras que la adsorción es el fenómeno de sorción en el que una sustancia A (adsorbato) presente en una fase fluida (líquido o gas) queda adherida a la superficie de una sustancia B en fase sólida (adsorbente); en este caso no existe la transferencia de masa entre las fases, sino que el adsorbato crea una capa superficial sobre el adsorbente. La adsorción se puede dividir en dos tipos dependiendo de la atracción entre el soluto y el adsorbente, en donde se conoce la fisisorción y la quimisorción.

- La fisisorción es inespecífica y se debe a fuerzas de atracción entre las moléculas o fuerzas de Van der Waals; aquí la molécula adsorbida no se fija a un sitio en particular de la superficie sólida, sino que se mueve libremente sobre ésta. El material adsorbido también se puede condensar y formar varias capas superpuestas en la superficie del adsorbente. Generalmente es muy reversible con una disminución de la concentración de la desorción del material.

- La quimisorción es el resultado de fuerzas más intensas, comparables con las que llevan a la formación de compuestos químicos. Regularmente el material adsorbido forma una capa sobre la superficie con el espesor de una molécula, y las moléculas no son libres para moverse de un sitio a otro; cuando la superficie está cubierta por una capa molecular, la capacidad del adsorbente se agota. Es raramente reversible; el adsorbente generalmente se tiene que calentar a temperaturas altas para remover el material adsorbido¹⁰.

1.2 Materiales adsorbentes

Un material adsorbente presenta la capacidad de retener sobre su superficie un componente presente en corrientes líquidas o gaseosas; el cual debe tener buenas propiedades humectantes, de esparcimiento y capilares, alta resistencia a la abrasión y estabilidad térmica, diámetros de poro pequeños e inercia química frente al medio en que será usado. Además, debe presentar una alta relación entre área superficial y volumen, incluyendo las superficies externas e internas disponibles, lo que da como resultado una mayor capacidad de adsorción.

Para que un material adsorbente pueda ser usado en la adsorción de hidrocarburos éste debe atraer a los hidrocarburos a su superficie y repeler el

agua; es decir, debe ser oleofílico (absorbe aceites rápidamente) e hidrófobo (resistente a la penetración del agua).

Se han usado diferentes tipos de materiales para la adsorción de hidrocarburos, los cuales se pueden clasificar en productos orgánicos, inorgánicos y sintéticos, donde su composición, configuración y eficiencia dependen del material utilizado, del método de obtención y de la aplicación prevista en la respuesta al derrame³.

Entre los adsorbentes orgánicos se encuentran la turba¹¹, bagazo de caña¹², fibra de coco¹³, aserrín de madera¹⁴, desechos de algodón¹⁵, papel¹⁶, heno¹⁷, y corcho¹⁸. Este tipo de materiales se caracterizan por tener una baja hidrofobicidad y una alta hidrofiliidad; es decir, su capacidad para adsorber agua es mayor y una vez empapados pueden hundirse haciendo más difícil su recolección posterior.

En los adsorbentes inorgánicos se han usado la piedra pómez¹⁹, arena²⁰, arcillas²¹, ceniza volcánica²² y zeolitas²³; siendo este tipo de materiales los más utilizados, aunque tienen una relación menor entre el peso de hidrocarburos y el material adsorbente (2:1) en comparación con materiales orgánicos (10:1) o sintéticos (40:1). Estos materiales a menudo presentan inconvenientes en aplicaciones prácticas, como una menor capacidad de adsorción de contaminantes, falta de especificidad en la interacción con el contaminante e inestabilidad ambiental²⁴.

Dentro de los materiales sintéticos se tienen fibras²⁵, esponjas²⁶ y membranas de polímeros sintéticos como el poliuretano²⁷, polietileno²⁸ y nylon²⁹, éstos tienen como desventaja que su degradación es muy lenta, además de que existe la posibilidad de bloqueo de sus poros disminuyendo con ello su capacidad de adsorción.

El uso de materiales adsorbentes es considerado normalmente como un método secundario en la limpieza de derrames de petróleo. Éstos pueden emplearse como alternativa en algunos casos, como en pequeñas manchas o cuando la recuperación por medios mecánicos no es posible.

Como principales ventajas se pueden mencionar: su aparente falta de toxicidad, fácil aplicación y disponibilidad; además, suelen ser más útiles en pequeños derrames dentro de áreas confinadas, donde se podrían ocasionar daños ecológicos con el uso de otros métodos. Una de sus desventajas se presenta especialmente en los adsorbentes sintéticos (espumas plásticas y fibras artificiales), por su elevado costo de elaboración; además de que solamente son efectivos con crudos de fracciones de baja o media viscosidad.

Una reciente propuesta es el uso de nanomateriales como materiales adsorbentes. Los nanomateriales son las estructuras más pequeñas que los humanos han desarrollado, con un tamaño de unos pocos nanómetros; más precisamente, son aquellos que tienen componentes estructurales con una dimensión de menos de 100 nm.

Los nanomateriales se han desarrollado en diversas formas, como nanoalambres, nanotubos, películas, partículas, puntos cuánticos y coloides³⁰. Los cuales son clasificados en tres categorías principales: nano-adsorbentes, nano-catalizadores y nano-membranas.

Los nanomateriales adsorbentes se clasifican en varios grupos en función de su papel en el proceso de adsorción. En estos se incluyen las nanopartículas metálicas, óxidos mixtos nanoestructurados, nanopartículas magnéticas y nanopartículas de óxidos metálicos; además de eso, existe un reciente desarrollo en nanomateriales carbonosos incluyendo nanopartículas y nanotubos de carbono.

En los nanomateriales carbonosos, los nanotubos de carbono han causado un gran interés en los estudios de eliminación de petróleo debido a su estructura unidimensional, su gran superficie específica y su naturaleza oleofílica e hidrofóbica³¹.

Dentro de los nanomateriales magnéticos, la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se considera como uno de los materiales más deseables para diversas aplicaciones debido a su estabilidad a la oxidación y sus adecuadas propiedades magnéticas.

1.3 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono descubiertos en 1991 por Sumio Iijima³², como productos secundarios de la síntesis de los fullerenos. Desde su descubrimiento han generado un gran interés debido a su estructura única, ya que son sistemas casi unidimensionales. Están constituidos por láminas de grafeno enrolladas sobre sí mismas en forma de largos cilindros de diámetro nanométrico y cuyos extremos suelen estar cerrados por semiesferas de estructura tipo fullereno con defectos.

Existen diferentes tipos de nanotubos de carbono en función de las capas de grafeno que los forman, estos pueden ser de pared simple (*Single Wall, SWCNT*) y pared múltiple (*Multi Walled, MWCNT*) y las nanofibras de carbono (*CNF*) que representan una forma más desordenada de los *MWCNT*, pero que mantienen la estructura tubular (Figura 2)³³.

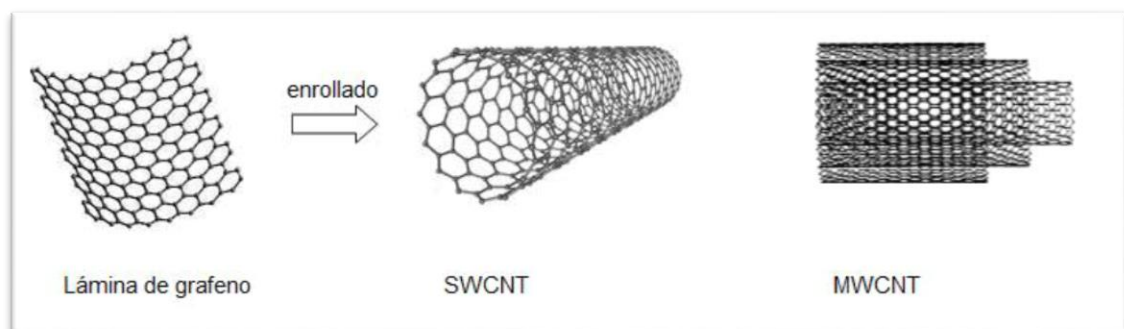


Figura 2. Representación tridimensional de los nanotubos de carbono³³.

Los *SWCNT* son una hoja de grafeno “enrollada” formando un cilindro, sus extremos pueden estar cerrados por media esfera de fullereno o pueden estar abiertos; tienen un diámetro promedio que varía entre 1.4-2 nm, con longitudes de hasta 100 μm . Por otra parte; los *MWCNT* consisten en varias hojas de grafeno enrolladas concéntricamente con un espacio entre ellos de 0.36 nm, dependiendo de la cantidad de hojas concéntricas el diámetro de los *MWCNT* varía entre 10-50 nm.

Los nanotubos de carbono son un material con unas excelentes propiedades (eléctricas, mecánicas, químicas, etc.) que los hacen válidos para una multitud de aplicaciones. Se caracterizan por tener áreas superficiales muy elevadas, por ser insolubles en agua debido a su naturaleza química, por su tendencia a agregarse entre sí en haces de varios cientos de tubos y por sus espacios huecos³⁴.

Debido a su enorme potencial en diversas aplicaciones, se ha informado sobre varios métodos de síntesis para la producción de nanotubos de carbono en grandes cantidades, de buena calidad y a bajo costo. Entre estos métodos de síntesis se tienen la descarga por arco eléctrico (*Arc Discharge*)³⁵, ablación láser (*Laser Ablation Method*)³⁶, pulverización ultrasónica (*Ultrasonic Spray Pyrolysis*)³⁷, deposición química de vapor (*Chemical Vapor Deposition, CVD*)³⁸ y rocío pirolítico (*Spray Pyrolysis*)³⁹.

Se ha demostrado que la síntesis de NTCs por *CVD* es más controlable y rentable que la descarga por arco eléctrico o ablación por láser; mientras que la

técnica de rocío pirolítico es una modificación de *CVD* y se usa ampliamente para la producción a gran escala de NTCs a un menor costo⁴⁰.

Diversos investigadores han informado sobre diferentes técnicas para la modificación de la superficie de NTCs mediante tratamientos con ácidos⁴¹, impregnación de metales⁴² y moléculas funcionales⁴³, lo que puede aumentar su capacidad de adsorción.

1.4 Óxidos de hierro

Se han investigado diferentes procedimientos para retirar los materiales adsorbentes de una manera más fácil y práctica, una vez que hayan cumplido su función. Una opción viable para esto ha sido el uso de materiales magnéticos, los cuales pueden emplearse en la modificación de materiales adsorbentes, agregando con ello propiedades magnéticas que favorecen su extracción mediante un campo magnético externo.

Una opción es el uso de nanopartículas de óxido de hierro. Generalmente, existen 4 polimorfos cristalinos de óxidos de hierro α -Fe₂O₃ nombrada como hematita, presenta una estructura hexagonal centrada romboédricamente de tipo *corindum*; β -Fe₂O₃ con una estructura cúbica centrada en las caras; ϵ -Fe₂O₃ con una estructura romboédrica y γ -Fe₂O₃ conocida como maghemita con una

estructura espinela inversa y Fe_3O_4 llamada magnetita, esta es la fase más conocida del óxido de hierro por presentar excelentes propiedades magnéticas.

Las fases $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presentan un comportamiento ferromagnético; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es antiferromagnético, mientras que $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es paramagnético. La magnetita y la maghemita presentan excelentes propiedades magnéticas⁴⁴.

Las nanopartículas de óxidos de hierro han sido obtenidas por diferentes métodos de síntesis como son; sol-gel⁴⁵, hidrotermal⁴⁶ y iono-termal⁴⁷, electroquímica⁴⁸, descomposición térmica⁴⁹, microemulsión⁵⁰, pirolisis en aerosol⁵¹ y coprecipitación química⁵². Siendo la coprecipitación química una técnica de síntesis considerada dentro de la química suave por ser simple, de bajo costo, se lleva a cabo a temperaturas bajas y no requiere de equipo sofisticado.

1.4.1 Maghemita

La maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es un polimorfo de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) termodinámicamente más estable y tiene una estructura espinela inversa ($\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$) similar a la magnetita (Fe_3O_4). Su nombre se deriva de las dos fases antes mencionadas, ya que presenta una estructura similar a la hematita, pero también posee las propiedades magnéticas presentes en la magnetita.

La maghemita ideal tiene una estructura deficiente en cationes. La celda unitaria tiene 53.3 iones incluyendo 21.33 cationes férricos y 32 aniones de oxígeno organizados como $(\text{Fe}_{8^{3+}})_{\text{Te}}[\text{Fe}_{40/3^{3+}} \square_{8/3}]_{\text{Oc}}\text{O}_{32^{2-}}$ (\square , vacancias en la celda). Las disposiciones de los átomos en Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son similares con una ligera diferencia en que los ocho átomos de Fe^{2+} en los sitios octaédricos de la celda unitaria de Fe_3O_4 son reemplazados por $16/3$ átomos de Fe^{3+} y $8/3$ vacantes en la celda unitaria.

La principal diferencia entre las dos especies es que en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ solo existe la presencia de iones férricos y en Fe_3O_4 se tienen iones férricos y ferrosos. Como resultado, a pesar de que las propiedades magnéticas de Fe_3O_4 son superiores, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es más estable, ya que el hierro no se puede oxidar aún más en condiciones ambientales. En la Figura 3 se presentan las estructuras cristalinas correspondientes a Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

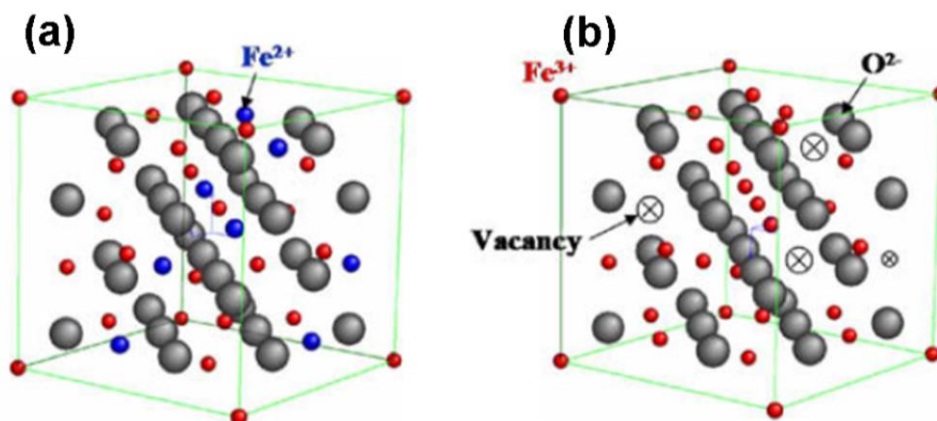


Figura 3. Estructuras cristalinas de (a) Fe_3O_4 y (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ⁵³.

CAPÍTULO 2

En este capítulo se presenta una revisión bibliográfica de los trabajos más relevantes sobre los materiales de estudio en este proyecto de tesis, además se analiza la relevancia de este proyecto con los trabajos previamente reportados; finalizando el capítulo con la hipótesis, objetivos y metas planteados.

ANTECEDENTES

Como se describió anteriormente, existen diferentes tipos de materiales adsorbentes, siendo los sintéticos los más empleados³. En este tipo de materiales se incluyen los nanomateriales, destacando los materiales carbonosos y las nanopartículas magnéticas.

Entre los materiales carbonoso se ha destacado el uso de nanotubos de carbono en la adsorción de petróleo y otros hidrocarburos por su gran capacidad de adsorción y elevada hidrofobicidad. En la literatura se pueden encontrar diferentes trabajos acerca del uso de nanotubos de carbono *SWCNT* o *MWCNT* para la obtención de nanomateriales adsorbentes.

Entre ellos se han reportado los siguientes materiales:

- Aerogeles

En 2018 Ma⁵⁴ *et al.*; obtuvieron un aerogel de híbrido de grafeno/nanotubos de carbono el cual presentó gran área superficial, estructura porosa, baja densidad, excelente hidrofobicidad y oleofilicidad a los compuestos orgánicos. Además, El híbrido desarrollado puede adsorber una variedad de líquidos orgánicos, con una capacidad de adsorción máxima de 322.8 g/g.

Duong⁵⁵ *et al.* reportaron la fabricación de aerogeles de nanotubos de carbono de alta pureza para la limpieza de derrames de petróleo. Los aerogeles

presentaron alta estabilidad térmica, alta porosidad, gran área superficial y una alta adsorción de petróleo de hasta 107 g/g además de buena capacidad de reutilización de hasta cuatro ciclos de adsorción-combustión.

- Membranas

Juang⁵⁶ *et al.* 2016; presentaron una membrana de filtración de fibras de carbono decorada con nanotubos de carbono fluorados (*CF-CNT*) con comportamiento superhidrofóbico con una eficiencia de adsorción de petróleo en agua cercana al 99.7%.

Yang⁵⁷ *et al.* reportaron la preparación de una membrana Jano con recubrimiento de nanotubos de carbono para la separación de emulsiones aceite/agua. La membrana se presentó como efectiva para la separación de aceites pesados y ligeros, logrando recuperar hasta un 89% del aceite en la emulsión.

- Espumas

Parkin⁵⁸ *et al.* 2017; reportaron la modificación de una espuma de poli-fluoruro de vinilideno con nanotubos de carbono (*PVDF-MWCNT*) usando sal de mesa como plantilla. La esponja se caracterizó como superhódrófoba-superolefílica con una buena elasticidad debido a su porosidad y baja energía superficial. Además, exhibió una alta capacidad de adsorción para una variedad de aceites y

disolventes orgánicos y puede reutilizarse después de compresión mecánica o calentamiento.

Jin⁵⁹ *et al.* informaron sobre la fabricación de una espuma de nanotubos y nanofibras de carbono tridimensionales para la adsorción selectiva de diferentes aceites y líquidos orgánicos con excelentes propiedades mecánicas y de adsorción. Determinándolas como un material prometedor en aplicaciones ambientales y procesos de separación selectiva industrial.

Además, se tienen reportes en la literatura sobre el estudio de *SWCNT* o *MWCNT* en la adsorción de petróleo y otros hidrocarburos. A continuación, se describen algunos de ellos.

En 2014 Li⁶⁰ *et al.* modificaron nanotubos de carbono de pared simple con *p*-fenilendamina (*P-CNT*) a través de una reacción de diazotación. El material resultante tiene un área superficial de 285 m²/g y un volumen total de 0.65 cm³/g con abundantes mesoporos. Además, los *P-CNT* presentaron buena hidrofobicidad superficial con un ángulo de contacto con el agua de 140.8°; los cuales se probaron en la adsorción de diferentes tipos de aceites y solventes orgánicos (benceno, hexano, queroseno, aceite vegetal, aceite de motor).

En 2015 Liu⁶¹ *et al.* investigaron la capacidad de adsorción y rendimiento de reutilización de nanotubos de carbono de pared múltiple (*MWCNT*) para la gasolina, diésel y queroseno; mediante procesos de extrusión mecánica e incineración. En el proceso de extrusión se obtuvo una capacidad de adsorción de 12.5 g/g para gasolina y queroseno y de 16.3 g/g para el diésel (disminuyendo

después de 10 ciclos); mientras que por incineración se obtuvo una capacidad de adsorción de 15 g/g para los tres hidrocarburos (disminuyendo después de 8 ciclos).

A finales de 2015 Ren⁶² *et al.* presentan un estudio sobre la separación de petróleo emulsionado en aguas residuales a través de nanotubos de carbono funcionalizados (*F-MWCNT*) con grupos funcionales como –OH y –COOH. Ellos reportaron que los *F-MWCNT* pueden eliminar el 99.8% del petróleo emulsionado.

A principios de 2016 Hussien⁶³ *et al.* publicaron un artículo sobre la síntesis de nanocompuestos de óxido de hierro-nanotubos de carbono ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CNTs}$) a través de un método de impregnación húmeda para la adsorción de distintos tipos de hidrocarburos. Presentaron los resultados obtenidos para la mezcla de gasolina-agua donde la capacidad de adsorción del compuesto fue superior a 7 g/g, llegando a su capacidad máxima de adsorción después de 20 min y presentando eficiencias de adsorción desde 87 a 98.5%. Concluyendo que el compuesto sintetizado tiene un gran potencial como material adsorbente y que se puede aplicar para la eliminación de diferentes hidrocarburos durante el tratamiento de aguas y como medios de filtración.

En 2016 Wang⁶⁴ *et al.* sintetizaron perlas de nanotubos de carbono de pared múltiple porosas magnéticas (*MCNTBs*) con superhidrofobicidad inherente y reciclabilidad estable a través de un método microfluídico capilar modificado. Por la excelente humectabilidad de la superficie y las estructuras porosas jerárquicas,

las perlas de *MCNTBs* poseen la capacidad de adsorber petróleo y solventes orgánicos con una capacidad de adsorción de 6-18 veces su propio peso. Los *MCNTBs* se pueden reciclar y utilizar repetidamente después de extraer los contaminantes adsorbidos mediante un proceso de combustión o de destilación; pero su capacidad de adsorción disminuye después de 6 ciclos en un 4.3% en comparación con el primero.

Hussien⁶⁵ *et al.* en 2016 realizaron una comparación de dos tipos de nanotubos de carbono en la adsorción de petróleo; nanotubos de carbono comerciales (*C-CNT*) y nanotubos de carbono de alta calidad (*P-CNT*) producidos en un reactor de deposición química de vapor vertical inyectado (*IV-CVD*). Obtuvieron *P-CNT* de alta calidad súper hidrofóbicos con diámetros entre 20 y 50 nm y longitudes de 300 a 500 nm; los cuales pueden adsorber hasta 17 veces su peso. Se obtuvieron eficiencias de 97% usando *P-CNT* en comparación con un 87% usando los *C-CNT* para la adsorción de petróleo.

También en 2016 Ge⁶⁶ *et al.* obtuvieron un nanocompósito basado en nanotubos de carbono injertados con lignina (*L-CNT*) como un nuevo tipo de material adsorbente, el cual fue probado para la adsorción de gotas de petróleo en agua. Ellos reportaron una alta eficiencia de adsorción de petróleo de una emulsión de petróleo/agua que excedió el 98.3% usando 0.5 g/L de *L-CNT*. Por los resultados obtenidos determinan que el nanocompósito es un candidato ideal para la limpieza del agua, ya que presenta una capacidad de adsorción avanzada, bajo costo y respeto al medio ambiente.

En 2017 Younis⁶⁷ *et al.* prepararon nanotubos de carbono de pared múltiple decorados con magnetita (*MMWCNT*) los cuales posteriormente se modificaron con óxido de silicio (*MMWCNT/SiO₂*) para mejorar la separación de hidrocarburo disuelto de aguas residuales. Los resultados experimentales mostraron una mayor separación de petróleo/agua para los compósitos de *MMWCNT/SiO₂* que para los compósitos de *MMWCNT*, con una tasa de separación de 92.8% y 72.4%, respectivamente, a una concentración inicial de 1 g/L de petróleo.

An⁶⁸ *et al.* en 2018 reportaron la funcionalización de nanotubos de carbono (*CNT*) envueltos en poliestireno (*PS*) para crear un adsorbente eficaz y rígido para el aceite (*PS-CNT*). La modificación covalente y la fluoración de los nanotubos de carbono mejoró su dispersión e interacción interfacial con el polímero, lo que resultó en una configuración alineada dentro de la estructura porosa. El *PS-CNT* presentó una capacidad máxima de adsorción de 116 g/g para el aceite de girasol, 123 g/g para el aceite de cacahuete y 112 g/g para el aceite de motor; que representó un 65% más que la adsorción de *PS* sin *CNT*. Además, mostró un potencial de reutilización; factor importante para determinar el rendimiento general y su impacto ambiental.

En 2018 Sasikala⁶⁹ *et al.* obtuvieron nanotubos de carbono de pared múltiple reforzados con fibras de teflón (*MWCNT@Teflon*) capaces de adsorber grandes cantidades de aceite de motor; después de llevar a cabo 12 ciclos de adsorción recuperaron mediante compresión mecánica 12 g de aceite. El *MWCNT@Teflon* mostró una eficiencia de captación favorable y una recuperación del 100% de

aceite, además de una reutilización después de varios ciclos con pérdidas mínimas de eficiencia.

Wang⁷⁰ *et al.* fabricaron un monolito poroso de policarbonato/carboxilo superhidrofóbico/superoleófilo funcionalizado con nanotubos de carbono de pared múltiple con una nueva microestructura jerárquica a través de un método de separación de fases no solventes inducido térmicamente. El monolito presentó una alta porosidad de 90.1%, un ángulo de contacto con el agua de 159° (superhidrofobia) y un ángulo de contacto con el aceite de 0° (superoleofilicidad). Además, exhibió un excelente rendimiento de separación de aceite/agua, incluyendo una rápida velocidad de adsorción, alta capacidad de saturación y una capacidad de reciclaje superior.

De Luca⁷¹ *et al.* informaron sobre la utilización de nanotubos de carbono de pared múltiple como material adsorbente, en el proceso de adsorción de gasolina sin plomo dispersa en agua. Ellos realizaron una serie de experimentos a escala de laboratorio donde determinaron que los nanotubos de carbono adsorbieron la mayor cantidad de gasolina en tiempos muy cortos a temperatura ambiente y utilizando pequeñas cantidades de nanotubos de carbono.

Entre las nanopartículas magnéticas, se tienen diversos reportes sobre el uso de las nanopartículas de maghemita en la adsorción de diferentes aceites e hidrocarburos. Enseguida se presentan algunos reportes sobre ello.

Sharma⁷² *et al.* en 2014, sintetizaron nanopartículas de γ -Fe₂O₃ por precipitación química utilizando como precursor de hierro FeCl₃·6H₂O. Por

análisis de FTIR identificaron las bandas correspondientes a los enlaces metal-oxígeno de las partículas; mediante análisis de SEM determinaron que las partículas son de forma cúbica con tamaños de 30 a 40 nm. Éstas se utilizaron para la separación de mezclas como agua/aceite, agua/diésel y agua/petróleo.

El petróleo, el diésel y la gasolina no son de naturaleza magnética, pero la suspensión de nanopartículas magnéticas los convierte en un líquido magnético conocido como fluido ferro, el cual puede ser separado a través de un campo magnético externo.

También en 2014, Lead⁷³ *et al.* informaron por primera vez la adsorción de petróleo con nanopartículas de Fe₂O₃ recubiertas con polivinilpirrolidona (PVP) fáciles de sintetizar y de bajo costo. Las nanopartículas se sintetizaron utilizando un método de poliol modificado con acetilacetato de hierro(III) como precursor; las cuales dieron cifras cuantitativas (cerca de 100%) de la remoción de petróleo en condiciones óptimas.

En 2015, Mirzayi⁷⁴ *et al.* emplearon nanopartículas de maghemita (*MNPs*) y hematita (*HNPs*) sintetizadas por coprecipitación química las cuales se probaron en la adsorción de asfaltenos. Las *MNPs* presentaron una capacidad de adsorción de 108.1 mg/g superior a las *HNPs* de 45.8 mg/g; lo cual se atribuye al tamaño de las *MNPs* (10 nm), su elevada área superficial y a la acidez de la superficie. Ellos concluyeron que las nanopartículas de maghemita y hematita pueden ser consideradas como nanoadsorbentes de asfaltenos, aunque las nanopartículas de maghemita resultaron más eficaces.

Husien⁷⁵ *et al.* también en 2015 sintetizaron nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por la técnica de sol-gel/emulsión, dispersas en aceite y evaluaron su afinidad hacia la adsorción de asfaltenos. Obtuvieron nanopartículas con un diámetro de 35 ± 5 nm, un área superficial de $25\text{ m}^2/\text{g}$ y una capacidad de adsorción de 2.6 ± 0.12 g de asfaleno/g de nanopartículas.

En 2017 Gomes de Souza⁷⁶ *et al.* propusieron la obtención de un material adsorbente basado en resina de poliuretano a partir de glicerina y aceite de ricino mezclado con nanopartículas de maghemita produciendo un compuesto magnético. Para el compuesto se determinó una capacidad de eliminación de 10 ± 0.2 g de petróleo por g de adsorbente. Ellos concluyeron en que el compuesto puede ser empleado en la eliminación de petróleo, además, contribuye al medio ambiente al fomentar el uso de recursos renovables.

Fortuna⁷⁷ *et al.* en 2019 prepararon un compuesto magnético de polisiloxano hidrofobizado con maghemita/goethita mediante múltiples etapas. El compuesto presentó una capacidad de adsorción de 15-17 g/g para hidrocarburos líquidos y 35-37 g/g para aceites de motor, además se obtuvo un ángulo de contacto con el agua de 93° lo que confirmó su hidrofobicidad. También se evaluaron sus propiedades magnéticas, mostrando una magnetización de saturación de 26.7 emu/g. Por los resultados presentados, ellos determinaron que el compuesto puede ser aplicado como un potencial adsorbente para derrames de petróleo en medios acuosos.

Por otra parte; existen diversos reportes en los que se han obtenido diversos compósitos con nanotubos de carbono (*MWCNT* o *SWCNT*) y nanopartículas de Fe_3O_4 ⁷⁸ los cuales son utilizados en la adsorción y separación de petróleo, diferentes hidrocarburos y solventes.

Tal como lo han reportado Sarafray-Yazdi⁷⁹ *et al.* en 2016 quienes obtuvieron un compósito de Fe_3O_4 @polipirrol/nanotubos de carbono (Fe_3O_4 @PPy/CNT); y Ríos⁸⁰ *et al.* en 2017 también obtuvieron un compósito híbrido de Fe_3O_4 /MWCNT; ambos fueron probados en la adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

En estos trabajos reportados, las nanopartículas de Fe_3O_4 solo aportan las propiedades magnéticas al compósito y no de adsorción. Por lo que en este proyecto se propuso el uso de nanopartículas de maghemita, las cuales poseen propiedades magnéticas similares a la magnetita, además, al ser un polimorfo de la hematita presenta una cierta capacidad para la adsorción de petróleo y otros hidrocarburos.

Existen diversos reportes sobre la obtención de compósitos de nanotubos de carbono y nanopartículas de maghemita por diversos métodos de síntesis y para diferentes aplicaciones. A continuación, se mencionan algunos de estos reportes.

En 2010 Tannenbaum⁸¹ *et al.* presentaron un reporte sobre de la síntesis y caracterización de nanotubos de carbono (*MWCNT*) con nanopartículas de maghemita monodispersas y su alineación en un campo magnético. La síntesis de *MWCNTs* se realizó por la técnica *CVD*, seguido de una activación de su superficie con ácidos y posteriormente la decoración con nanopartículas de

maghemita a través de un proceso Sol-Gel modificado usando dodecilbencenosulfonato de sodio (*NaDDBS*) como tensoactivo. Ellos reportan que obtuvieron un material anisotrópico con características mecánicas y eléctricas mejoradas.

Moghaddam⁸² *et al.* en 2016 sintetizaron nanotubos de carbono de pared múltiple decorados con Maghemita (*Maghemite/MWCNT*) usando un método de coprecipitación química en dos pasos a baja temperatura (50 °C) para determinar el punto de carga cero (*pHPZC*) de *MWCNTs* puros, NTC oxidados (*Ox-MWCNT*) y *Maghemite/MWCNTs*. Ellos determinaron que la introducción de las nanopartículas de maghemita en la superficie de *Ox-MWCNTs* aumenta ligeramente los valores de *pHPZC* del nanocompósito. Este pequeño cambio en el valor de *pHPZC* hace que el nanocompósito final posea una combinación perfecta de propiedades magnéticas de las nanopartículas de maghemita con propiedades de superficie únicas de *MWCNTs*; mientras que sigue siendo un candidato viable para la eliminación de metales pesados debido a los rangos de pH altos.

En 2016 Laasonen⁸³ *et al.* reportaron el uso de nanopartículas de maghemita decoradas en nanotubos de carbono ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$) como electrocatalizadores eficientes, de bajo costo y altamente activos para la reacción de desprendimiento de oxígeno. Concluyen que por las propiedades eléctricas y magnéticas únicas de las nanopartículas de maghemita puede expandir las posibles aplicaciones de este material.

En 2017 Valdez⁸⁴ *et al.* reportaron la síntesis de nanofibras de carbono con maghemita ($CNF/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a través de una técnica Sol-Gel modificada en dos pasos; la funcionalización de las nanofibras de carbono (CNF) y la síntesis de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La formación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se comprobó por medio de XRD, EDS, XPS y Raman. Destacan como propiedad importante de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ su alta permeabilidad magnética, ya que el material $CNF/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ muestra propiedades magnéticas a temperatura ambiente, lo que lo convierte en un candidato prometedor en diferentes aplicaciones.

Ramos Guivar⁸⁵ *et al.* en 2017 reportaron un estudio sobre las propiedades magnéticas, estructurales y de superficie de nanopartículas de maghemita funcionalizadas para la adsorción de plomo y cobre. La superficie de las nanopartículas se modificó con diferentes agentes químicos como ácidos orgánicos, aminoácidos, silica (SiO_2) y nanotubos de carbono ($MWCNT$); obteniendo nanopartículas con tamaños entre 7 a 16 nm. El nanohíbrido de nanopartículas de maghemita con nanotubos de carbono ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/MWCNT$) presentó un área superficial específica (SSA_{BET}) de $129.6 \text{ m}^2/\text{g}$, un diámetro de poro (D_v) de 13.1 nm, volumen (V_v) de $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$ y una magnetización de saturación (M_s) de 37 emu/g. Las nanopartículas funcionalizadas con $MWCNT$ s presentaron un área superficial específica en el rango de 74 a $214 \text{ m}^2/\text{g}$ adecuado para la adsorción de metales.

En 2018 Mekhalif⁸⁶ *et al.* reportaron la síntesis y caracterización de nanotubos de carbono de pared múltiple decorados con nanocristales de maghemita. La

síntesis se llevo a cabo mediante radiación infrarroja y química del diazonio. Se logró una decoración controlada con una distribución homogénea de nanocristales de maghemita con tamaños de 1-6 nm con diámetros medios de ~1.9 nm. El material obtenido se aplicó en la adsorción de azul de metileno disuelto en agua, demostrando la integración de las propiedades de ambos constituyentes en el nuevo compuesto con características superiores.

Hasta el momento no se han encontrado reportes sobre el uso de este composito en la adsorción de petróleo y otros hidrocarburos, por lo que se propone en este proyecto la obtención de un compósito de nanotubos de carbono con nanopartículas de maghemita para su estudio y empleo como material adsorbente de petróleo.

2.1 Hipótesis

Emplear el γ -Fe₂O₃/NTCs como adsorbente de petróleo dentro de un reactor mejora la capacidad de adsorción, que por sí solo.

2.2 Objetivo general

Desarrollar y caracterizar un nanocompósito de γ -Fe₂O₃/NTC con propiedades magnéticas para la adsorción de petróleo dentro y fuera de un reactor.

2.2.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar nanotubos de carbono (NTCs) mediante la técnica de rocío pirolítico (*Spray Pyrolysis*).
2. Caracterizar los nanotubos de carbono por Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Rayos X de

Energía Dispersiva (EDS) y Espectroscopía Raman; y determinar su capacidad de adsorción sobre el crudo de petróleo.

3. Sintetizar nanopartículas de óxido de hierro en su fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, por medio de coprecipitación química.
4. Caracterizar las nanopartículas a través de Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Infrarroja (FT-IR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) y Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM); y determinar su capacidad de adsorción sobre el crudo de petróleo.
5. Obtener y caracterizar el nanocompósito de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NTCs}$ mediante Espectroscopía Infrarroja (FT-IR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) y Espectroscopía Raman.
6. Desarrollar un prototipo de reactor, emplear los NTCs, NPs y nanocompósito como adsorbentes y determinar su capacidad de adsorción sobre el crudo de petróleo.

2.4 Metas

Desarrollar nanocompuestos adsorbentes con propiedades magnéticas a partir de nanotubos de carbono y nanopartículas de óxido de hierro, mediante técnicas de síntesis relativamente simples y de bajo costo para la adsorción de hidrocarburos dispersos en agua. Además de desarrollar un reactor para la adsorción de petróleo a través del nanocompuesto obtenido esperando mejorar su capacidad de adsorción.

CAPÍTULO 3

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental empleado para la síntesis de nanotubos de carbono, nanopartículas de maghemita y el nanocompósito de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NTC}$.

Además, se describen los procedimientos que se llevaron a cabo para las pruebas de adsorción de hidrocarburos, tanto con los materiales puros ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y NTCs), el nanocompósito ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NTC}$) y éstos mismos dentro del reactor.

Finalizando con un breve resumen acerca del fundamento científico de las técnicas empleadas para la caracterización de cada uno de los materiales obtenidos y por último la disposición de los residuos generados.

MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 Nanotubos de carbono

3.1.1 Reactivos químicos

Para la síntesis de los nanotubos de carbono se utilizaron los siguientes reactivos: tolueno (Fermont, 99.9%) como fuente de hidrocarburo y ferroceno (Fluka, 98%) como catalizador, además de nitrógeno (N_2 99.998% INFRA) como gas portador para la nebulización de la solución.

3.1.2 Síntesis por rocío pirolítico

Para la síntesis de los nanotubos de carbono se usó la técnica de rocío pirolítico. El proceso de síntesis se llevó a cabo en un horno tubular marca Barnstead Thermolyne modelo 21100 con un tubo de cuarzo.

En una jeringa de 25 mL se preparó una solución de ferroceno/tolueno como fuente de catalizador/hidrocarburo. La jeringa se colocó en el sistema de suministro y se programó una dosificación de 1 mL/min con flujo de nitrógeno de 0.5 mL/min y una temperatura de precalentamiento de 200 °C. Se estableció una temperatura de 800 °C y 20 min como mejores condiciones de síntesis⁸⁷.

Transcurrido el tiempo de síntesis se dejó enfriar el horno a temperatura ambiente y se removió el tubo de cuarzo para retirar mecánicamente la película negra formada en la superficie del tubo de cuarzo.

En la Figura 4 se presenta un esquema general del proceso de síntesis de los nanotubos de carbono mediante la técnica de rocío pirolítico.

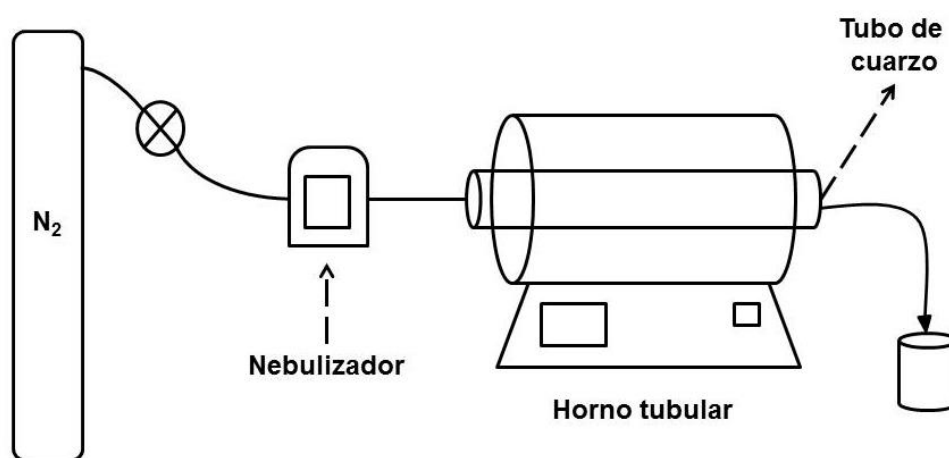


Figura 4. Proceso de síntesis de NTCs por rocío pirolítico.

3.2 Nanopartículas de Maghemita

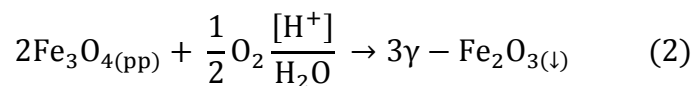
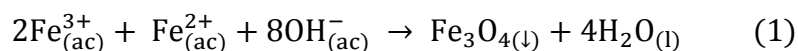
3.2.1 Reactivos químicos

Los reactivos químicos empleados para la síntesis de las nanopartículas de maghemita fueron: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de hierro III hexahidratado, Fermont 99.8%), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de hierro II tetrahidratado, Fisher Chemical 100%), NaOH (Hidróxido de sodio, Baker, 98.1%), HCl (Ácido clorhídrico, Fisher Chemical, 36.5-38%) los cuales fueron utilizados sin ninguna purificación previa.

3.2.2 Síntesis por coprecipitación química

Se realizó una mezcla de iones ferrosos y férricos, con una relación molar de 1:2 en una solución altamente alcalina a temperatura ambiente con un pH = 12; de ello se obtuvo una solución de Fe_3O_4 que posteriormente se usó para la obtención de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por medio de tratamientos de oxidación⁸⁸.

Para obtener nanopartículas de Fe₃O₄ homogéneas en tamaño y composición, es importante llevar a cabo las siguientes reacciones; ecuación (1) y (2):



Primero se mezclaron 25 mL de agua destilada y 0.85 mL de HCl 12.1 N, posteriormente se disolvieron 5.4 g de FeCl₃·6H₂O y 2.0 g de FeCl₂·4H₂O en la solución mediante agitación constante a 700 rpm durante 30 min. A la solución anterior se añadieron 250 mL de solución NaOH 1.5 M gota a gota sin retirar la agitación. Casi instantáneamente se generó un precipitado negro al cual se acercó un imán verificar la paramagneticidad del material.

La obtención de nanopartículas de γ-Fe₂O₃ a partir de Fe₃O₄ se llevó a cabo mediante dos rutas de síntesis: oxidación en el ambiente y oxidación forzada. A continuación, se describe el procedimiento para cada una de ellas.

3.2.2.1 Oxidación en el ambiente

Se obtuvo el precipitado de la solución de Fe_3O_4 obtenida anteriormente, al cual se agregó agua destilada y se llevó a centrifugación a 3000 rpm durante 30 min; después de repetir 3 veces el paso anterior el producto obtenido pasó a filtración por gravedad donde se continuó lavando con agua destilada.

Terminada la filtración se retiró el papel filtro y se colocó en un vidrio de reloj donde permaneció por diferentes periodos de tiempo 48, 72 y 96 h; aquí ocurrió el proceso de oxidación del precipitado. Transcurrido el tiempo de oxidación, las muestras obtenidas fueron sometidas a tratamiento térmico a 250 °C por 3 h en aire⁸⁸.

3.2.2.2 Oxidación forzada

Como se describió en la sección anterior; se obtuvo el precipitado de la solución de Fe_3O_4 al cual se agregó agua destilada y se llevó a centrifugación a 3000 rpm durante 30 min; después de repetir 3 veces el paso anterior se añadieron 500 mL de HCl bajo agitación constante, posteriormente la solución se llevó nuevamente a centrifugación y se añadió agua destilada al precipitado obtenido; se ajustó el pH de la solución a 3.5 con HCl concentrado y se prosiguió

con el tratamiento de oxidación. Para ello se colocó la solución en agitación constante a 700 rpm durante 30 min a 100 °C en aire, pasado el tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente y después se obtuvo el precipitado filtrando al vacío la solución. La muestra obtenida se secó en un horno a 40 °C para después ser sometida a un tratamiento térmico a 250 °C por 3 h en aire⁸⁸.

3.3 Síntesis del nanocompósito

Para la síntesis del nanocompósito se adaptó la metodología descrita por Feng⁸⁹ *et. al.*; donde se realizó una mezcla de los materiales puros en un solvente mediante agitación ultrasónica en una relación molar de 1:4.

Primero se dispersaron 100 mg de nanotubos de carbono y 400 mg de nanopartículas de γ -Fe₂O₃ en 5 mL de *N,N*-dimetilformamida mediante agitación ultrasónica durante 10 min, de manera independiente; posteriormente se mezclaron y se llevaron nuevamente a agitación ultrasónica durante 10 min. La dispersión obtenida se llevó a filtración por gravedad y se continuó lavando con *N,N*-dimetilformamida; al terminar la filtración la muestra obtenida se secó en una estufa a 160 °C por 3 h y después se guardó en un vial para su posterior caracterización.

3.4 Desarrollo del reactor

Se obtuvo un prototipo de reactor semicontinuo para ser implementado dentro del proceso de adsorción de crudo de petróleo en agua, empleando los diferentes materiales sintetizados en este proyecto.

Para el desarrollo del sistema de adsorción incluyendo el reactor semicontinuo se usó un vaso de precipitado de 250 mL como contenedor para a mezcla de agua/crudo de petróleo, al cual se adaptaron dos olivas propuestas como entrada de mezcla y salida de agua. Además, se obtuvo un agitador de 3 hélices con un motor eléctrico de un equipo de caracterización (Malvern Mastersizer Sample) el cual se hizo funcionar a través de una fuente de poder.

El sistema se montó sobre un soporte universal; sobre la base se colocó el contenedor con la mezcla de agua/crudo de petróleo y el material adsorbente, el motor del agitador se sujetó a la varilla del soporte y se conectó a una fuente de poder donde se reguló el voltaje para determinar la velocidad de agitación. El agitador se acomodó dentro del contenedor verificando que las hélices se encontraran cubiertas por la mezcla.

En las figuras 5 y 6 se presentan el diseño de reactor y el sistema de adsorción, respectivamente.

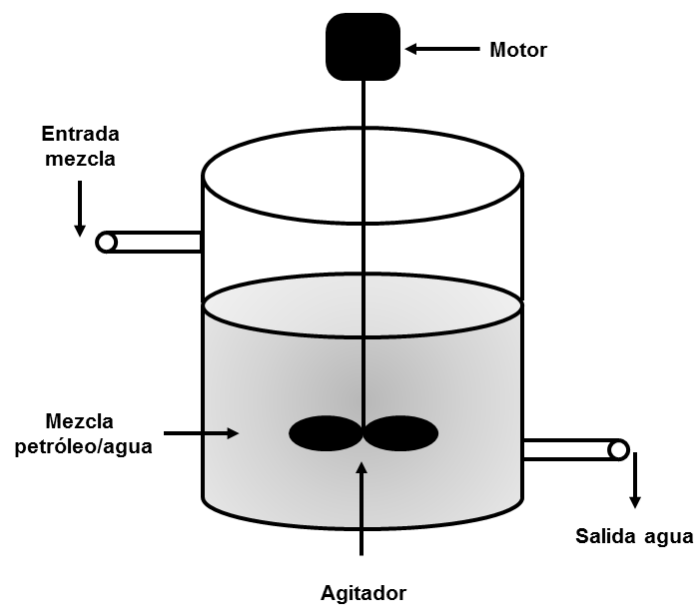


Figura 5. Diseño de reactor.

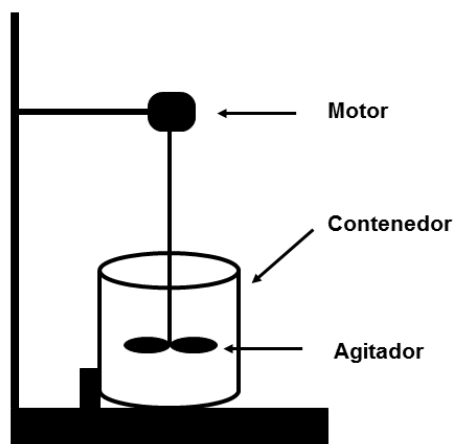


Figura 6. Diseño de perfil del sistema de reacción.

3.5 Pruebas de adsorción

A continuación, se describe la metodología empleada para determinar la capacidad de adsorción de cada uno de los materiales, de manera independiente, sobre el crudo de petróleo. Las pruebas descritas se adaptaron según lo correspondiente con la norma ASTM 726-99.

3.5.1 Adsorción convencional

- **Nanotubos de carbono**

Primero se preparó la mezcla de agua/crudo de petróleo en un volumen de 10 mL con una concentración de petróleo de 10% v/v. La mezcla se agitó vigorosamente mediante agitación magnética a 700 rpm durante 30 min⁹⁰.

Enseguida se agregó 1 g de NTCs a la mezcla donde permanecieron en contacto por 30 min; transcurrido el tiempo se retiró la mezcla de la agitación y se llevó a filtración y se lavó con agua destilada; posteriormente la muestra se secó en una estufa a 110 °C durante 3 h y se pesó nuevamente para obtener su masa final. El proceso de adsorción se realizó en intervalos aditivos de 30 min, hasta obtener la saturación máxima de los NTCs.

- **Nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

Debido a la naturaleza magnética de las nanopartículas, éstas no pueden ser sometidas a un proceso de adsorción mediante agitación magnética constante, por lo que el proceso se estudió mediante adsorción por contacto.

Para ello se colocó en un vaso de precipitado 1 g de nanopartículas, después se agregaron 5 mL de crudo de petróleo y permanecieron en contacto durante 24 h⁹¹. Terminado el tiempo, se pasó a filtración por gravedad y se lavó con metanol absoluto; posteriormente la muestra se secó por 48 horas a temperatura ambiente y se pesó nuevamente. Este procedimiento se repitió 10 veces para obtener un promedio de la adsorción que presentan las nanopartículas sobre el crudo de petróleo.

- **Nanocompósito**

Debido a que el nanocompósito contiene nanopartículas magnéticas en su composición, tampoco es posible estudiar el proceso de adsorción mediante agitación magnética, por lo que también se realizó mediante adsorción por contacto⁹¹.

Para este proceso se colocó en un vaso de precipitado 1 g de nanocompósito, se agregaron 5 mL de crudo de petróleo, se mantuvieron en contacto durante 24 h; transcurrido el tiempo la muestra pasó a filtración, se lavó con agua destilada y se secó en una estufa a 110 °C durante 3 h, finalmente la muestra se pesó de nuevo. El proceso se llevó a cabo en periodos de 24 h, hasta alcanzar la saturación del material para determinar su adsorción.

3.5.2 Adsorción empleando el reactor

Se estudió el proceso de adsorción de cada uno de los materiales de manera independiente; nanotubos de carbono, nanopartículas de óxido de hierro, nanocompósito; empleando el prototipo de reactor desarrollado.

Primero se preparó en el contenedor una mezcla de crudo de petróleo/agua en un volumen de 50 mL con una concentración de 10% v/v de petróleo, después se colocó en el sistema donde se agitó por 3 ciclos de 30 min a 3 V y 650 rpm.

A la mezcla obtenida se agregó 1 g de cada material, nanotubos de carbono, nanopartículas de óxido de hierro y nanocompósito de manera independiente; posteriormente se colocó el contenedor en el sistema.

El proceso se realizó en periodos aditivos de 30 min, hasta obtener la saturación del material en cuestión; transcurrido el tiempo se retiró la mezcla de

la agitación y se llevó a filtración. Terminado cada proceso la muestra obtenida se secó en una estufa a 110 °C por 3 h y se pesó de nuevo para obtener la masa final de la muestra después del proceso de adsorción.

3.5.3 Capacidad de adsorción

Se determinó la capacidad de adsorción⁹² y el porcentaje de remoción⁹³ de cada uno de los materiales de manera independiente en los dos procesos de adsorción después de que cada uno de los materiales alcanzó su máximo nivel de saturación; empleando las ecuaciones 3 y 4, respectivamente.

$$C = \frac{(M_t - M_s)}{M_s} \quad (3)$$

$$\%R = \frac{M_t - M_s}{M_t} * 100 \quad (4)$$

donde M_t es la masa del adsorbente y petróleo adsorbido (g), M_s corresponde a la masa del adsorbente seco (g), C es la adsorción (g de petróleo/g de

adsorbente) y %R es el porcentaje de remoción que presenta el adsorbente sobre el total de crudo de petróleo.

3.6 Técnicas de caracterización

En este apartado se presenta el fundamento y una breve explicación de cada una de las técnicas analíticas usadas para la caracterización de los diferentes productos obtenidos en el presente proyecto.

3.6.1 Difracción de Rayos X

El fundamento de las técnicas de difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura cristalina está presente en muchos sólidos tanto naturales como artificiales y consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio.

La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de los rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para ser concentrados y dirigidos hacia la muestra. La interacción de

los rayos incidentes con la muestra produce una interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg⁹⁴.

La Ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica⁹⁵. Esta ley está dada por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (5)$$

donde n es un número entero (denominado orden de reflexión), λ es la longitud de onda del rayo incidente, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo formado entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

La Difracción de Rayos X es una técnica analítica no destructiva que proporciona información sobre la estructura cristalina de sólidos. Es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina.

La identificación de las fases y la determinación de la estructura cristalina de los materiales se llevó a cabo en un Difractómetro de Rayos X, Bruker D2 Phaser (Laboratorio de Materiales II, FCQ), a temperatura ambiente con una radiación

monocromática de Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), la intensidad se midió en el intervalo 2θ de 10° a 80° con un tamaño de paso de 0.05 cada 0.5 s.

3.6.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es un método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material de estudio. Es ampliamente utilizada para observar las vibraciones de los enlaces químicos y determinar los grupos funcionales presentes en una muestra.

La espectroscopía infrarroja se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias. O sea, que una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de infrarrojo.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces (Figura 7).



Figura 7. Diferentes tipos de vibraciones moleculares.

La mayoría de las moléculas absorben radiación infrarroja en su región media la cual es encontrada en el espectro electromagnético entre 4000 y 400 cm^{-1} . Los grupos funcionales presentan frecuencias de vibración características que se manifiestan como bandas en un espectro infrarrojo y que se relaciona directamente con la estructura química de la muestra⁹⁶.

El espectrofotómetro utilizado fue un FTIR Perkin Elmer Pragon1000PC (Laboratorio de Instrumentación Analítica, FCQ). Las muestras fueron analizadas en polvo utilizando un intervalo de frecuencia de 4000 a 650 cm^{-1} para su medición.

3.6.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Sus principales ventajas radican en que no es necesaria ninguna preparación de la muestra a estudiar y que se trata de un proceso no destructivo.

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928, lo que le supuso la obtención del premio Nobel de Física en 1930. Consiste en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente en la muestra, la cual sufre entonces un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión, según la ecuación de energía de los fotones:

$$\Delta E = h\Delta\nu \quad (6)$$

donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la luz incidente.

La dispersión es la desviación de la luz de su dirección original de incidencia. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúan da lugar a la dispersión

incidente. Según la frecuencia de los fotones dispersados se pueden distinguir los siguientes casos (Figura 8)⁹⁷.

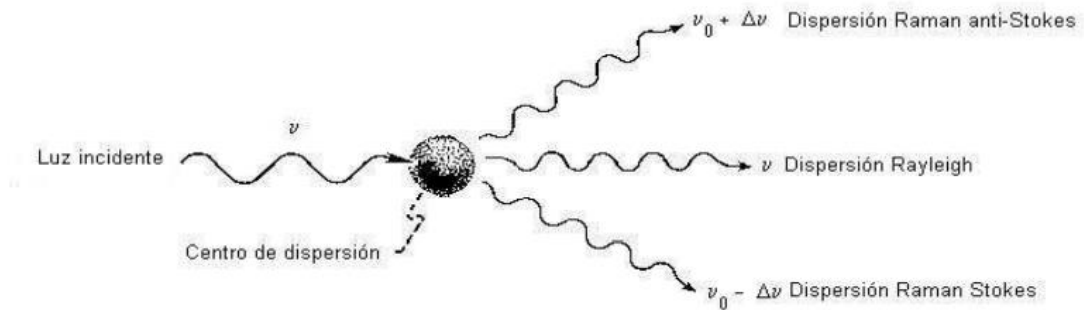


Figura 8. Representación de los tres tipos de luz dispersada.

Dispersión Rayleigh: Cuando el choque es elástico, la frecuencia del fotón incidente y emitido es la misma, y por lo tanto no hay ninguna variación energética.

Dispersión Raman-Stokes: Si el choque es inelástico, y la frecuencia del fotón emitido es menor, quiere decir que ha transferido energía a la molécula, la cual se encontrara ahora en un estado vibracional o rotacional superior al estado inicial.

Dispersión Raman anti-Stokes: también para choques inelásticos, pero con frecuencias mayores del fotón. En este caso, la molécula no se encontraba en el

estado fundamental, y al proporcionar energía al fotón, decae al estado de mínima energía.

El equipo usado para la caracterización de las muestras mediante espectroscopía Raman fue un Sistema MicroRaman HORIBA modelo Labram HR Evolution con un láser de He-Ne con una longitud de onda de 633 nm del Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV UNIDAD MONTERREY).

3.6.4 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos a escala micrométrica y nanométrica. Con esta técnica es posible obtener imágenes tridimensionales, con una resolución de hasta 1 nm con microscopios cuya fuente de electrones es de emisión de campo.

Un microscopio electrónico de barrido es un instrumento que produce imágenes de una muestra al explorar la superficie con un haz de electrones. La técnica consiste en hacer incidir en una muestra un haz de electrones que interactúan con los electrones de la muestra provocando la aparición de diferentes tipos de señales; electrones secundarios, electrones retrodispersados, los rayos X característicos que, captados con los detectores adecuados,

proporcionan información sobre la topografía, morfología y composición de la muestra⁹⁸.

El análisis morfológico y elemental de las muestras obtenidas se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido con Emisión de Campo JEOL JSM-7610F FE-SEM (Laboratorio de Microscopia Electrónica FCQ).

El microscopio electrónico utilizado cuenta con un sistema de análisis por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS o EDXS); esta técnica permite la identificación cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en la muestra a través de la radiación de un haz de electrones en una región específica aprovechando la fuente de emisión de electrones del SEM.

3.6.5 Magnetómetro de Muestra Vibrante

La caracterización de materiales magnéticos con un VSM (*Vibrating-Sample Magnetometer*) se basa en la inducción electromagnética causada por la vibración de una muestra magnetizada en las cercanías de un arreglo de bobinas. Esta forma de medición del momento magnético se le conoce como una técnica de inducción.

El VSM se utiliza para describir las curvas de magnetización. Los parámetros magnéticos (magnetización de saturación, magnetización remanente,

coercitividad y remanencia) se determinaron a partir de la forma de las curvas de magnetización y los ciclos de histéresis⁹⁹.

En un sistema VSM, la muestra es ubicada en un pequeño portamuestra y fijado en el extremo de una varilla no magnética, mientras que el otro extremo es ensamblado verticalmente en un transductor electromagnético, el cual genera la vibración y es controlado a través de un amplificador de corriente activo mediante un oscilador a una frecuencia determinada.

El magnetómetro utilizado fue un MPMS3 de Quantum Design (CIIDIT, FIME). Dicha técnica se usó para realizar medidas de magnetización en función del campo magnético, temperatura y tiempo. Se trabajó en un intervalo de temperaturas entre 4.5 y 300 K y con campos magnéticos aplicados hasta 70 kOe; en donde se midieron las propiedades magnéticas presentes en nanopartículas de óxido de hierro.

3.7 Disposición de residuos

La disposición de residuos se realizó de acuerdo con el sistema de recolección, almacenaje y disposición de residuos implementado por la Facultad de Ciencias Químicas de la siguiente manera:

Los sobrenadantes y el agua utilizada para los lavados que resultaron de la síntesis de las nanopartículas se colocaron en el contenedor “A”, destinado para contener ácidos inorgánicos y soluciones inorgánicas.

Los papeles filtros resultantes de la filtración por gravedad de la solución de Fe_3O_4 se colocaron en el contenedor “B”, destinado para sólidos inorgánicos y sales inorgánicas.

Los restos de nanotubos de carbono, así como el nanocompuesto después del proceso de adsorción se colocaron en el contenedor “G”, destinado a combinaciones orgánicas sólidas.

Los restos de solución de los lavados con metanol se colocaron en el contenedor “E verde” destinado a soluciones muy tóxicas, cancerígenas, orgánicas.

La mezcla de agua con restos de petróleo se colocó en el contenedor “E rojo” destinado a soluciones muy tóxicas, cancerígenas, inorgánicas.

CAPÍTULO 4

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos de los materiales sintetizados, a partir de las distintas técnicas de caracterización. Además, se muestran los resultados de las pruebas de adsorción que se realizaron dentro y fuera del reactor con cada uno de los materiales de manera individual, así como el nanocompuesto obtenido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Nanotubos de carbono

4.1.1 Análisis estructural, químico y morfológico

Se empleó la técnica de rocío pirolítico para la síntesis de nanotubos de carbono al no requerir de un equipo sofisticado, manejar tiempos de reacción cortos y una menor cantidad de reactivos, lo que disminuye el costo de reacción en comparación con otras técnicas antes mencionadas. Pero se debe considerar que, conforme a lo reportado en la literatura, mediante esta técnica se obtienen nanotubos de carbono de pared múltiple.

Una parte de la muestra obtenida del proceso de síntesis se analizó mediante Difracción de Rayos X, sin ningún tratamiento posterior. De este análisis se obtuvo el difractograma mostrado en la Figura 9, seguidamente se realizó una comparación con las fichas de materiales carbonosos para identificar cada una de las señales de reflexión, encontrando coincidencias con nanotubos de carbono, ficha PDF-00-058-1638 *Carbon Nanotubes* y grafito, ficha PDF-01-075-1621 *Graphite*.

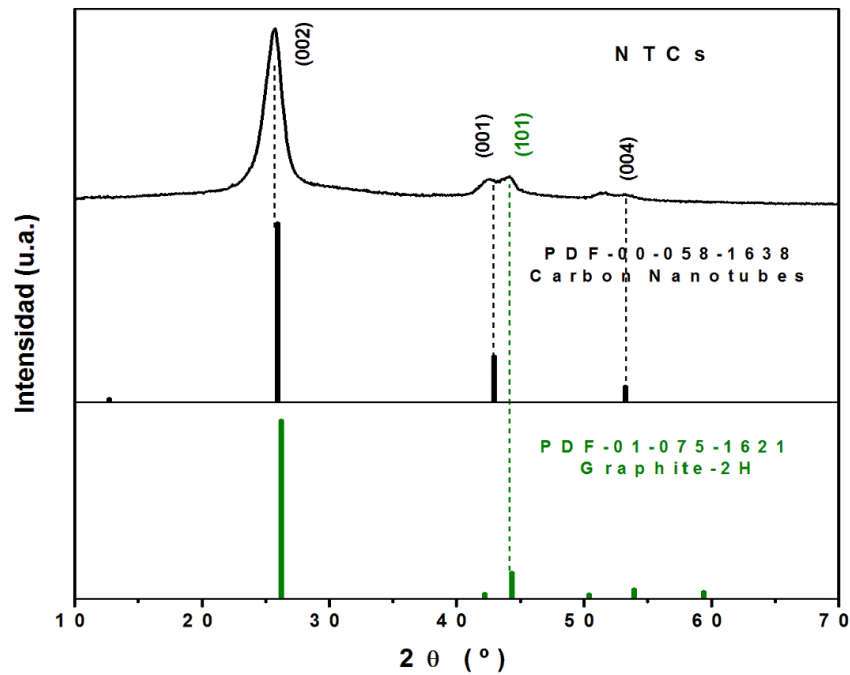


Figura 9. Difractograma de NTCs.

Con la ficha PDF-00-058-1638 CNT de nanotubos de carbono es posible observar la concordancia de las principales señales de reflexión en 25.91, 42.95 y 53.28° en 2θ correspondientes a los planos (002), (100) y (004), respectivamente; realizando una comparación con la literatura¹⁰⁰ se puede inferir que se obtuvieron nanotubos de carbono de pared múltiple; además, se presenta una señal alrededor de los 44° que concuerda con una señal de la ficha PDF-01-075-1621 *Graphite*, en 44.36° en 2θ que corresponde al plano (101), lo que puede atribuirse a un cambio en la estructura debido a que ambos materiales son alótropos del carbono.

Por medio de este análisis no se detectó la presencia de los precursores usados en la reacción para la síntesis de los nanotubos de carbono, lo que indica que si aún existen restos de ellos en la muestra analizada se encuentran en una cantidad menor al 5%.

Además, se calculó la distancia interplanar mediante la ecuación de Bragg (Ecuación 6) y la señal de reflexión a 25.7° en 2θ correspondiente a plano (002).

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (6)$$

donde d es la distancia interplanar del plano d_{002} (nm), n es un número entero (denominado orden de reflexión), λ es la longitud de onda del rayo incidente (1.5406 \AA), y θ es el ángulo formado entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (12.85° , ángulo de reflexión del plano 002)¹⁰¹.

Se obtuvo una distancia interplanar de $d_{002} = 0.34 \text{ nm}$, que es ligeramente superior a la del grafito, 0.335 nm ¹⁰²; la cual se debe a la curvatura de las láminas de grafeno laminado en la estructura de los nanotubos de carbono de pared múltiple.

Por el valor obtenido de la distancia interplanar, aunado al análisis de Difracción de Rayos X, es posible determinar que se obtuvieron nanotubos de carbono de pared múltiple.

Para corroborar que se sintetizaron nanotubos de carbono de pared múltiple se realizó un análisis por Espectroscopía Raman. El espectro obtenido se presenta en la Figura 10, en el cual se pueden observar las bandas G y D características de los materiales carbonosos.

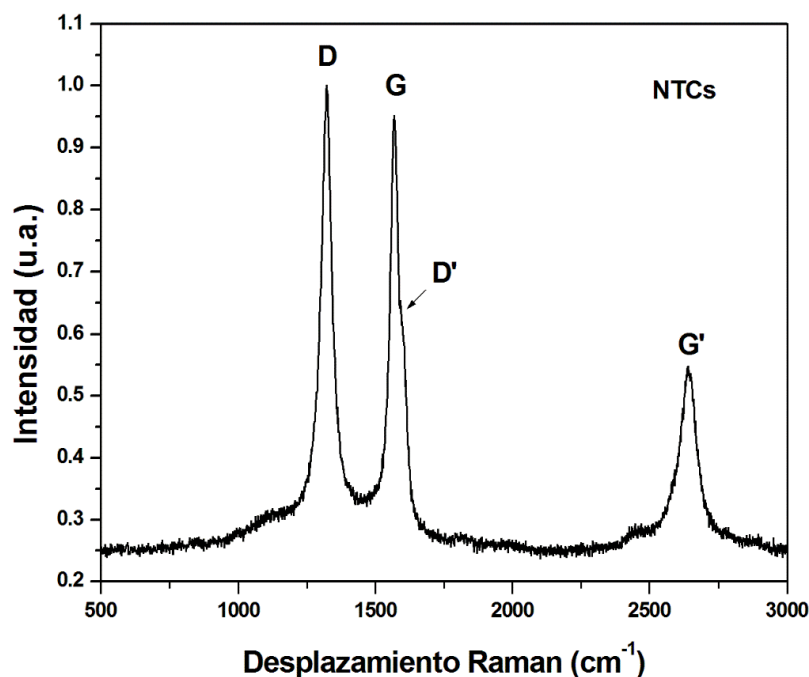


Figura 10. Espectro Raman de NTCs.

La banda G, que se encuentra en 1570 cm⁻¹ es una característica intrínseca de los nanotubos de carbono que está relacionada con las vibraciones en todos los materiales de carbono; esta banda es asignada a la vibración en el plano del enlace C=C y es un modo de cizalladura tangencial de los átomos de carbono que corresponde al modo de estiramiento en el plano del grafito¹⁰³. La banda D

localizada en 1322 cm^{-1} se asocia a los defectos que ocurren en las capas curvadas del grafeno y en los extremos del tubo; esta banda se origina a partir del desorden en la hibridación sp^2 de la hoja de grafeno y las fibras de carbono.

También, se presenta una banda de segundo orden G' en 2636 cm^{-1} como sobretono de la banda D; además es posible observar un pequeño hombro en el lado derecho de la banda G alrededor de los 1590 cm^{-1} que se puede atribuir a la banda D' cuyo origen se debe al mismo proceso de doble resonancia de la banda D y su sobretono G'^{104} .

Además, se calculó la relación de intensidad de las bandas G y D I_G/I_D del espectro Raman para determinar el grado de grafitización del material; una relación I_G/I_D mayor indica un mayor grado de grafitización¹⁰⁵.

A partir de la relación antes mencionada, se obtuvo un valor de 0.90 el cual es menor a lo reportado en la literatura, lo que indica que los nanotubos de carbono obtenidos tienen un menor grado de grafitización.

Para observar la morfología de los nanotubos de carbono se realizó un análisis por Microscopía Electrónica de Barrido, donde se obtuvieron diferentes micrografías, las cuales se muestran en la Figura 11.

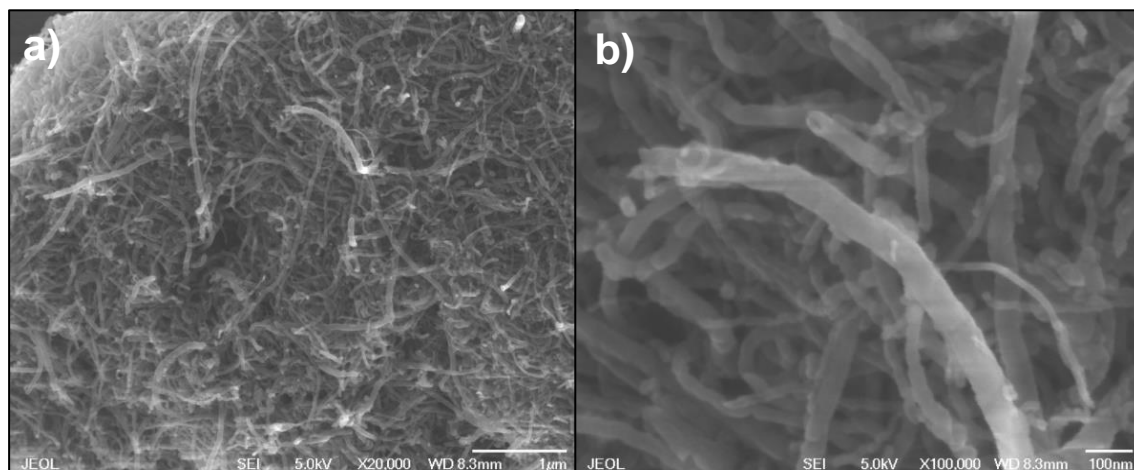


Figura 11. Micrografías de NTCs a) 1 μm b) 100 nm.

En las micrografías se puede observar que los NTCs se encuentran de forma no alienada y de manera aleatoria, por lo que tienden a formar aglomerados. Debido a la morfología de torsión que presentan se limita la determinación de una longitud exacta, pero se estima en más de 1 μm y diámetros que van de 16 a 82 nm. Además, se observan pequeñas partículas brillantes, las cuales pueden ser restos del catalizador usado que no terminó de reaccionar quedando como subproducto, pero en una mínima proporción ya que no fueron detectados mediante Difracción de Rayos X.

Asimismo, se realizó un análisis elemental por EDS; en la Figura 12 se muestra el espectro obtenido y en la Tabla 1 se presentan los porcentajes en peso y atómicos de los elementos presentes en la muestra.

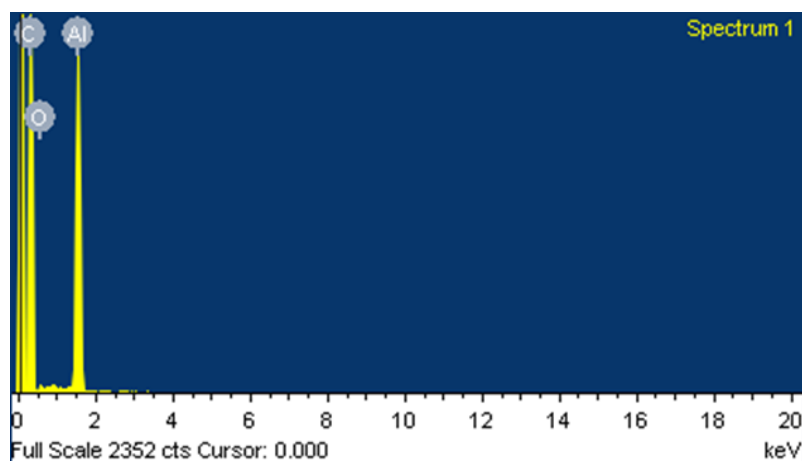


Figura 12. Espectro de EDS de NTCs.

Tabla 1. Porcentaje en peso y atómico de NTCs.

Elemento	Peso%	Atómico%
C	94.43	95.76
O	5.57	4.24
Total	100.00	

Es posible observar que se tiene una mayor cantidad de carbono en la muestra y un menor porcentaje de oxígeno sin detectar la presencia de otros elementos, indicando que los restos de precursores se encuentran en una mínima proporción que no es detectable mediante este análisis; lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante Difracción de Rayos X. Cabe mencionar que la señal del aluminio corresponde al portamuestras usado para el análisis; generalmente se usa una cinta de carbón, pero debido a que la muestra es un material carbonoso esto provocaría una interferencia en la medición.

4.2 Nanopartículas de γ -Fe₂O₃

4.2.1 Análisis estructural, químico, morfológico y magnético

Para la síntesis de las nanopartículas se utilizó la coprecipitación química, al ser una técnica relativamente simple, de bajo costo, que presenta una alta eficiencia y buena reproducibilidad, se lleva a cabo a bajas temperaturas y requiere un menor tiempo de reacción en comparación con otras técnicas de síntesis.

Las muestras obtenidas mediante la oxidación en el ambiente se etiquetaron como “Amb” y las que se obtuvieron por oxidación forzada como “F”. De los productos de síntesis se tomaron como mejores resultados la muestra “Amb 96” y “F1”, las cuales se analizaron mediante diferentes técnicas de caracterización a continuación, se presentan los resultados obtenidos.

Los productos de síntesis de las muestras Amb 96 y F1 fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X. En las dos muestras se determinó la presencia de fases hidratadas de óxido de hierro por lo que fueron sometidas a un tratamiento térmico con la finalidad de eliminarlas.

Posterior al tratamiento térmico, las muestras, Amb 96 y F1 se analizaron nuevamente por Difracción de Rayos X. Se realizó una comparación de los

difractogramas obtenidos con las fichas de las diferentes fases de óxido de hierro para identificar cuales de ellas se encuentran presentes en cada muestra.

En la Figura 13 se presenta el difractograma de Amb 96 después del tratamiento térmico donde se indexaron las señales de difracción para las fichas PDF-00-039-1346 *Maghemite* y PDF-01-072-6226 *Hematita*.

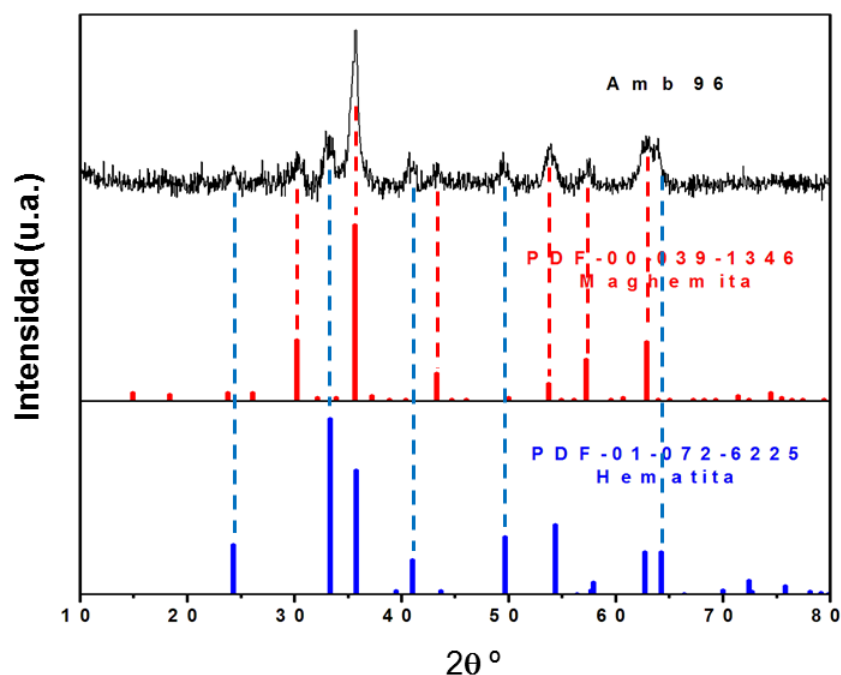


Figura 13. Difractograma de Amb 96 y su comparación con diferentes fases de óxido de hierro.

En el difractograma se presentan 6 señales de reflexión que concuerdan con la ficha maghemita en 30.24, 35.63, 43.28, 53.73, 57.27 y 62.92° en $2\theta^{106}$; además de 5 señales que se pueden indexar con la ficha de hematita en 24.25, 33.32, 41.04, 49.04 y 64.27° en $2\theta^{107}$.

Las señales de reflexión que se indexan a los patrones de difracción antes mencionados son las más sobresalientes en el difractograma; pero, es posible observar que la señal en 62.92° asignada al patrón de maghemita y la señal en 64.27° asignada al patrón de hematita se encuentran traslápadas, por lo que la asignación puede ser errónea y sería necesario un análisis más detallado para identificar claramente cada una de las señales de reflexión.

De igual manera, en la Figura 14 se presenta el difractograma de F1 después del tratamiento térmico donde se indexaron las señales de difracción para las fichas PDF-00-039-1346 *Maghemite*, PDF-01-072-6226 *Hematite* y PDF-00-002-0282 *Goethite*.

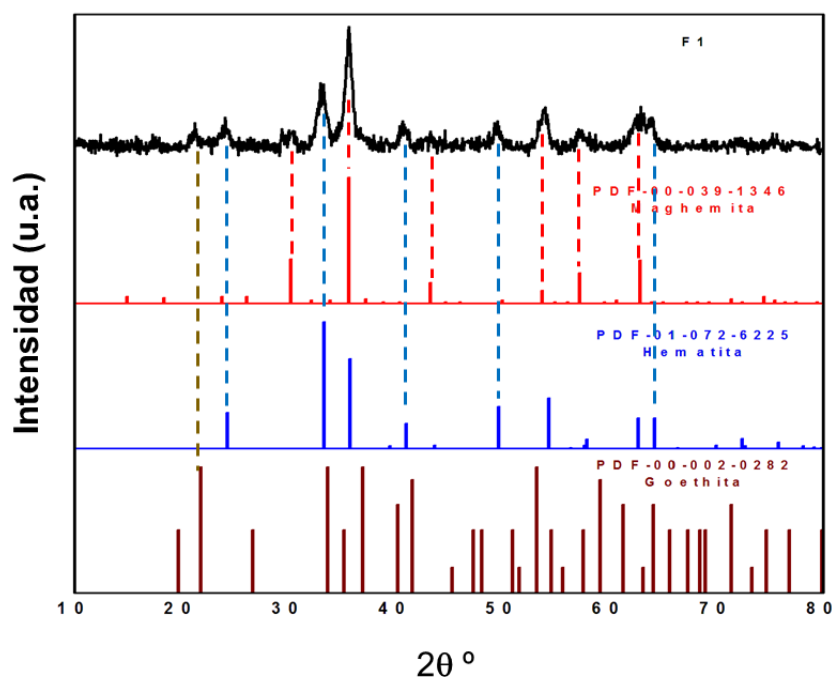


Figura 14. Difractograma de F1 y su comparación con diferentes fases de óxido de hierro.

En el difractograma se presentan 6 señales que concuerdan con la ficha de maghemita¹⁰⁶ en 30.24, 35.63, 43.28, 53.73, 57.27 y 62.92° en 2θ y 5 señales que concuerdan con la ficha de hematita¹⁰⁷ en 24.25, 33.32, 41.04, 49.68 y 64.27° en 2θ , además de una señal en 21.76° en 2θ que concuerda con la ficha de goethita¹⁰⁸.

Para esta muestra se indexó una señal de una ficha diferente que la muestra Amb 96 que corresponde a una fase hidratada del óxido de hierro, pero también se tiene la presencia de ambas fases α y γ .

Por los resultados obtenidos es posible decir que se obtuvo una mezcla de fases y no un material puro. En la literatura, la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se muestra térmicamente inestable en el rango de temperatura de 300 a 600 °C, y por lo tanto se transforma en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que es una fase más estable. Esta transición depende de la cristalinidad y el tamaño de partícula que se presenta en el material, que a su vez depende del método de síntesis¹⁰⁹.

En la coprecipitación química se involucran varios factores como la fuente de los iones metálicos, adición del agente precipitante, ajuste del pH, así como la temperatura y agitación¹¹⁰, los cuales pueden afectar el precipitado si no son controlados adecuadamente.

En este proyecto parte del proceso de oxidación del material se obtuvo al ser expuesto al oxígeno del aire ambiental; por lo que se deben tomar en cuenta ciertos factores que influyeron en el proceso como las condiciones del ambiente, las cuales pudieron variar durante los días que la muestra quedó expuesta.

Además del tiempo determinado para el proceso de oxidación, en este caso un mayor tiempo de exposición en el ambiente provocaría una oxidación completa del material, pero también podría ocurrir un cambio de fase.

El tratamiento térmico al cual es sometido el producto de síntesis para la eliminación de las fases hidratadas de óxido de hierro se llevó a cabo en una atmosfera de aire y no en una atmosfera inerte o controlada lo que pudo ocasionar una oxidación más rápida del material. En este proyecto el tratamiento térmico se llevó a cabo a 250 °C durante 3 h, pero en cada uno de los reportes revisados en la literatura¹¹¹ se presentan temperaturas de 200 a 500 °C y tiempos de 1 a 5 h los cuales dependen de la técnica de síntesis empleada. Algunos autores remarcen que durante el tratamiento térmico se lleva a cabo el cambio de fase del óxido de hierro¹¹² de α en γ pero, cada uno de ellos propone una temperatura diferente; lo que nos deja un pequeño intervalo de temperaturas que sería difícil de controlar. Por lo que al someter la muestra obtenida a tratamiento térmico ocurrió el cambio de fase, pero no por completo. Se tendría que realizar un análisis térmico detallado del material para determinar la temperatura a la cual inicia el cambio de fase, a partir del método de síntesis empleado en este trabajo y, establecer el tiempo necesario para el tratamiento térmico.

Posteriormente, ambas muestras, Amb 96 y F1; se analizaron mediante Espectroscopía Infrarroja después del tratamiento térmico. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 15.

En ambos espectros se determinan las bandas de flexión y estiramiento correspondientes al grupo OH. La banda de estiramiento se localiza alrededor de los 3355 cm^{-1} en las dos muestras; pero la banda de flexión se haya en diferente posición, para la muestra Amb 96 aparece alrededor de los 1350 cm^{-1} mientras que para la muestra F1 se encuentra en 1630 cm^{-1} . La presencia de estas bandas en los espectros se debe al entorno acuoso donde se llevó a cabo la reacción⁷⁷; lo que sugiere la existencia de restos del grupo OH aún después del tratamiento térmico.

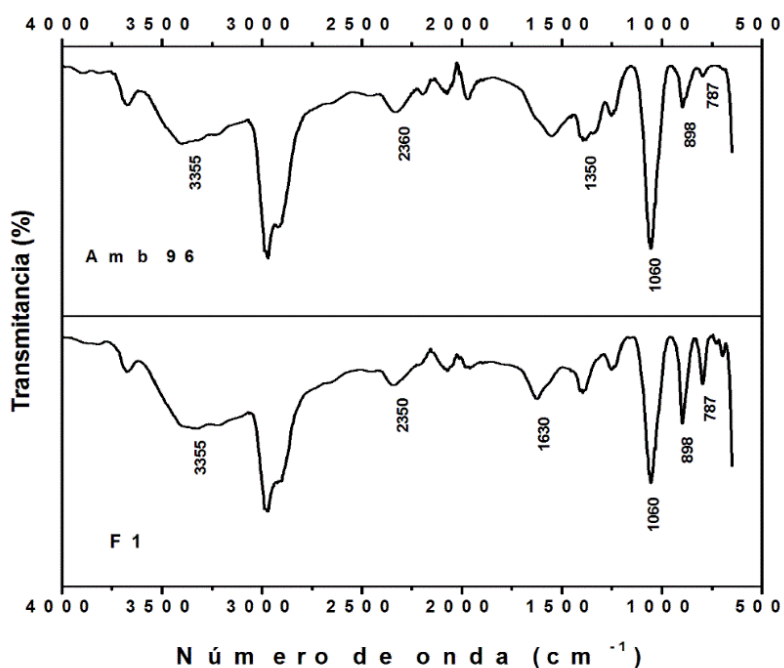


Figura 15. Espectro de IR de las muestras Amb 96 y F1.

Se tiene en ambos espectros una banda alrededor de 2350 cm^{-1} ; por lo reportado en la literatura⁷⁷ esta banda se asocia a la presencia de CO_2 atmosférico, ya que el tratamiento térmico se realizó en aire y no en una atmósfera inerte; además de una banda en 1060 cm^{-1} correspondiente a la vibración del grupo $(\text{ClO}_4)^{-2}$, esto se puede atribuir a una reacción intermedia de los precursores utilizados¹¹³.

También se observan bandas más; una en 898 cm^{-1} que se asocia a la vibración de tensión del enlace Fe-O en el grupo FeO-H y una banda más en 787 cm^{-1} que se atribuye a la vibración del enlace Fe-O de la maghemita pura⁷⁷, indicando así la presencia de la fase de interés en ambas muestras.

Se reporta en la literatura que para la fase γ de Fe_2O_3 , las bandas de vibración características se presentan entre los 700 y 400 cm^{-1} , identificadas principalmente en 630 , 580 y 450 cm^{-1} , las cuales corresponden a la vibración de tensión del enlace Fe-O en la maghemita. Por lo antes mencionado, se sugiere realizar un análisis infrarrojo donde se incluyan números de onda de 700 a 400 cm^{-1} , para identificar de manera mas concreta cada una de las bandas presentes en los espectros.

Para el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido se seleccionó la muestra Amb 96 por presentar solo dos fases de óxido de hierro, γ y α . Mediante este análisis es posible determinar el tamaño y la morfología de las partículas contenidas en la muestra.

En la Figura 16 se presentan las micrografías obtenidas para la muestra Amb 96 después del tratamiento térmico. En la figura a) se observa un cúmulo de partículas destacando una morfología tipo agujas, en la figura b) además de las morfologías tipo agujas se alcanza a apreciar un tipo de morfología esférica.

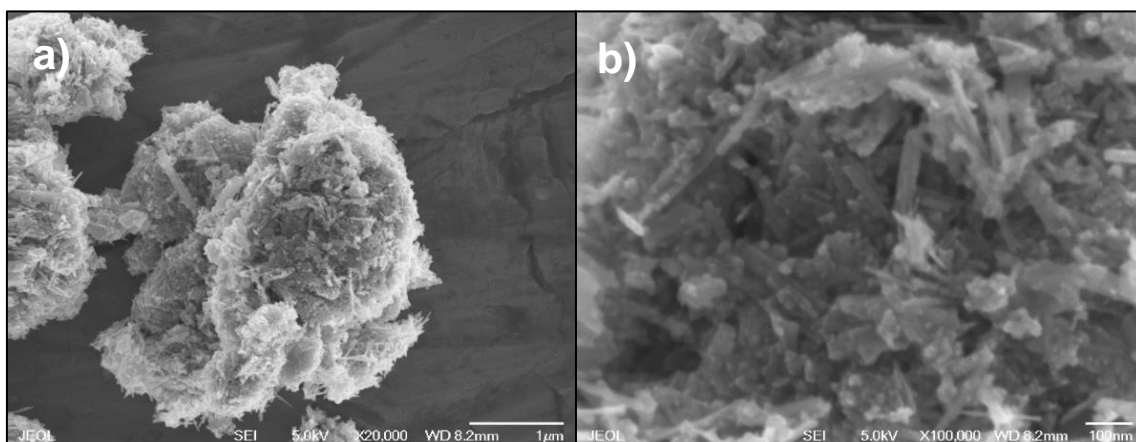


Figura 16. Micrografías de Amb 96 a) 1µm b) 100 nm.

Para las partículas con morfología esférica se determinó un tamaño de 19 ± 1.4 nm, lo cual concuerda con lo reportado por Aliahmad⁴⁹ *et al.* quienes obtuvieron tamaños de partículas entre 18 y 22 nm con morfología esférica. Mientras que para las partículas de tipo agujas se determinaron espesores de 17 a 25 nm con longitudes menores a 100 nm.

En la literatura¹¹⁴ se ha reportado la obtención de ambas morfologías en partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; pero también se han reportado partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con morfología esférica¹¹⁵. Dado que en la muestra analizada existe una mezcla de

dichas fases, no es posible deducir que tipo de morfología pertenece a cada una de las fases, por lo que sería necesario realizar un análisis cuantitativo y cualitativo para su completa identificación.

Además, se realizó un análisis elemental por EDS a la muestra, en la Figura 17 se presenta el espectro obtenido y en la Tabla 2 los porcentajes en peso y atómicos de los elementos presentes en la muestra analizada.

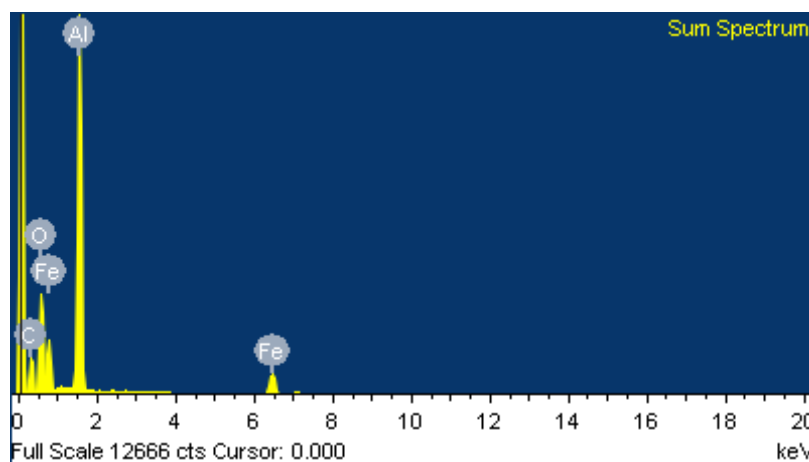


Figura 17. Espectro EDS de Amb 96.

Tabla 2. Porcentajes en peso y atómico de Amb 96.

Elemento	Peso%	Atómico%
C	17.28	33.21
O	18.96	27.36
Al	29.55	25.28
Fe	34.21	14.14

Total	100.00	
-------	--------	--

En el espectro se determina la presencia de Fe, O, C y Al. El hierro y el oxígeno se atribuyen a la formación de óxido de hierro; pero debido a que en la muestra analizada se tiene una mezcla de fases no es posible determinar qué porcentaje de estos elementos corresponden a cada una de ellas. La señal del aluminio pertenece al portamuestras empleado en el análisis y la señal de carbono se puede atribuir a la presencia de CO₂ atmosférico, indicado anteriormente en el análisis por Espectroscopía Infrarroja.

Para determinar el comportamiento magnético de las partículas se analizaron mediante VSM. En este análisis se utilizaron ambas muestras a modo de comparación, para observar los cambios que se pueden presentar al tener una mezcla de fases de óxido de hierro en la muestra, sabiendo de cada una de ellas tiene un comportamiento magnético diferente.

Se analizaron las dos muestras obtenidas Amb 96 y F1 después del tratamiento térmico a dos diferentes temperaturas 4.5 y 300 K.

En la Figura 18 se muestra la curva de histéresis de la muestra Amb 96 (que presenta una mezcla de las fases γ y α), la cual se analizó a dos diferentes temperaturas, en 4.5 y 300 K.

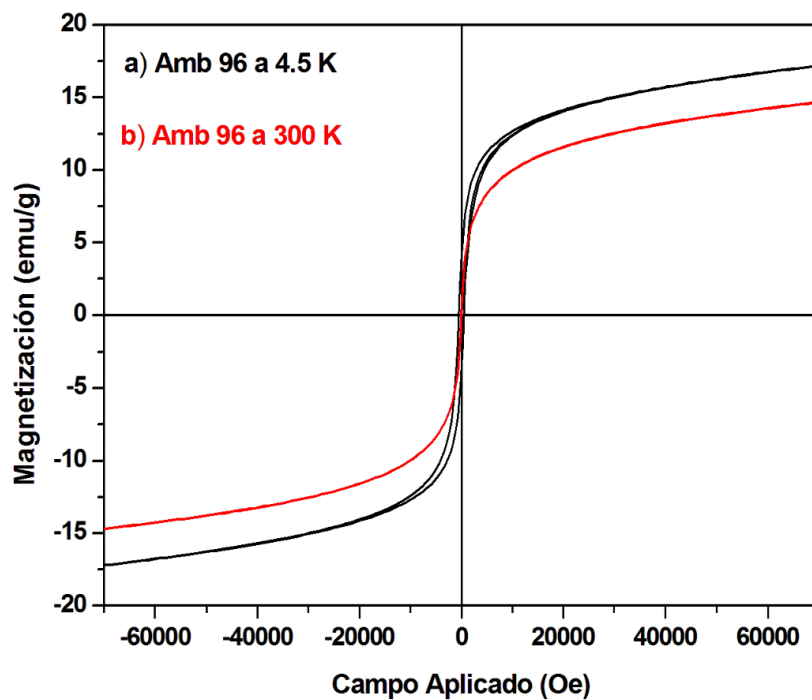


Figura 18. Curva de histéresis de Amb 96 a) 4.5 K y b) 300 K.

En efecto, las nanopartículas de la muestra Amb 96 presentaron una respuesta al campo magnético aplicado donde se obtuvo una magnetización de saturación de 14.6 emu/g a 300 K con un comportamiento superparamagnético.

De igual manera se analizó la muestra F1, la curva de histéresis obtenida se presenta en la Figura 19, la muestra se analizó a dos diferentes temperaturas 4.5 y 300 K.

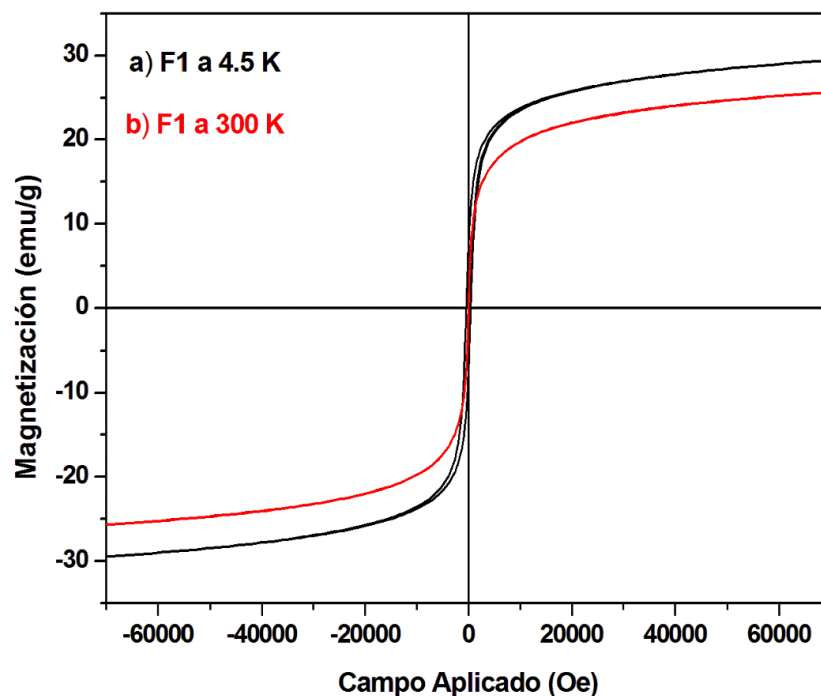


Figura 19. Curva de histéresis de F1 a) 4.5 K y b) 300 K.

También las nanopartículas de F1 presentaron una respuesta al campo magnético aplicado, se obtuvo una magnetización de saturación de 25.6 emu/g a 300 K con un comportamiento superparamagnético.

En la literatura se reporta una magnetización de saturación de 31 emu/g para nanopartículas de maghemita pura⁸⁵ presentando un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Al comparar este valor con los resultados obtenidos se determina que la magnetización de saturación para ambas muestras analizadas es menor a lo reportado.

Existen diferentes factores que pueden provocar la disminución del valor de magnetización de saturación en comparación con lo reportado; al tener una

mezcla de fases en las muestras analizadas el valor obtenido es la suma de la magnetización de todas las fases existentes, por lo que no podría compararse directamente el resultado en este análisis con lo reportado en la literatura al no presentarse un material puro.

Además, se reporta en la literatura¹¹⁶ que un valor de saturación de 16.3 emu/g de un material magnético es suficiente para la separación magnética con un imán convencional; lo cual puede ser conveniente para este proyecto al obtener resultados similares de saturación en ambas muestras.

La magnetización de saturación se ve afectada por la cristalinidad del material y por el tamaño de partícula; por lo que si la muestra analizada no es completamente cristalina o tiene un tamaño grande de partícula el valor de la magnetización disminuirá, en cambio cuando el tamaño de partícula es menor se presenta un comportamiento superparamagnético con cero coercitividad y remanencia¹¹⁶.

4.3 γ -Fe₂O₃/NTCs

4.3.1 Análisis químico y óptico

El composito de γ -Fe₂O₃/NTCs se analizó mediante Espectroscopía Infrarroja, el espectro obtenido se muestra en la Figura 20, en el cual es posible observar distintas bandas de absorción.

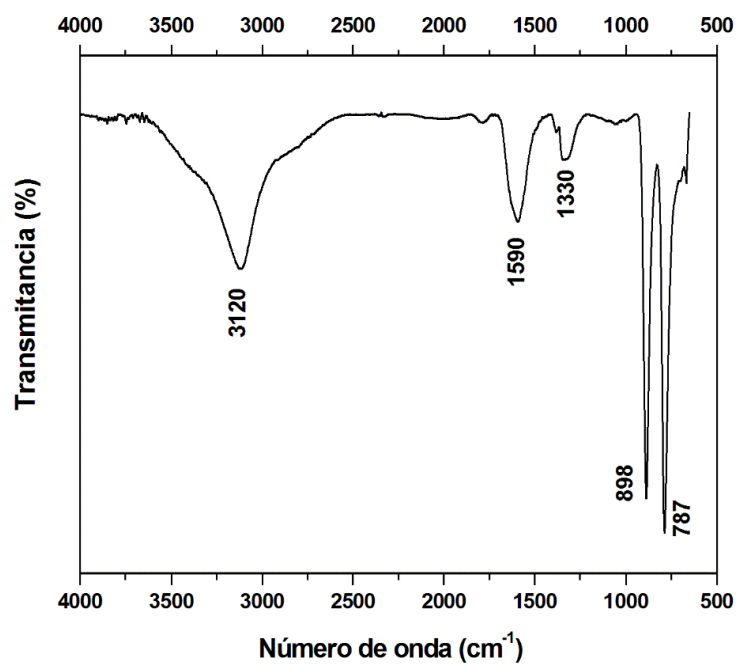


Figura 20. Espectro de IR de γ -Fe₂O₃/NTCs.

Primero se distinguen las bandas de estiramiento y flexión⁷⁷ del grupo OH en 3120 y 1330 cm^{-1} , respectivamente. La presencia de estas bandas en el espectro se relaciona directamente con las nanopartículas, presentes en su caracterización individual debido al entorno acuoso donde se llevó a cabo la reacción.

También se presentan dos bandas más, una en 888 cm^{-1} asociada a la vibración de tensión del enlace Fe-O en el grupo FeO-H y otra en 788 cm^{-1} atribuida a la vibración de tensión del enlace Fe-O de la maghemita pura⁷⁷. Igualmente se requiere de un análisis infrarrojo en el que se incluyan números de onda de 700 a 100 cm^{-1} ; intervalo donde se presentan las vibraciones de los enlaces de hierro y oxígeno.

Además, se presenta una banda aproximadamente en 1590 cm^{-1} asignada a la vibración correspondiente al estiramiento del enlace C=C perteneciente a la estructura de los nanotubos de carbono de pared múltiple⁶⁸.

Posteriormente, se realizó un análisis por Espectroscopía Raman del cual se obtuvo el espectro que se muestra en la Figura 21.

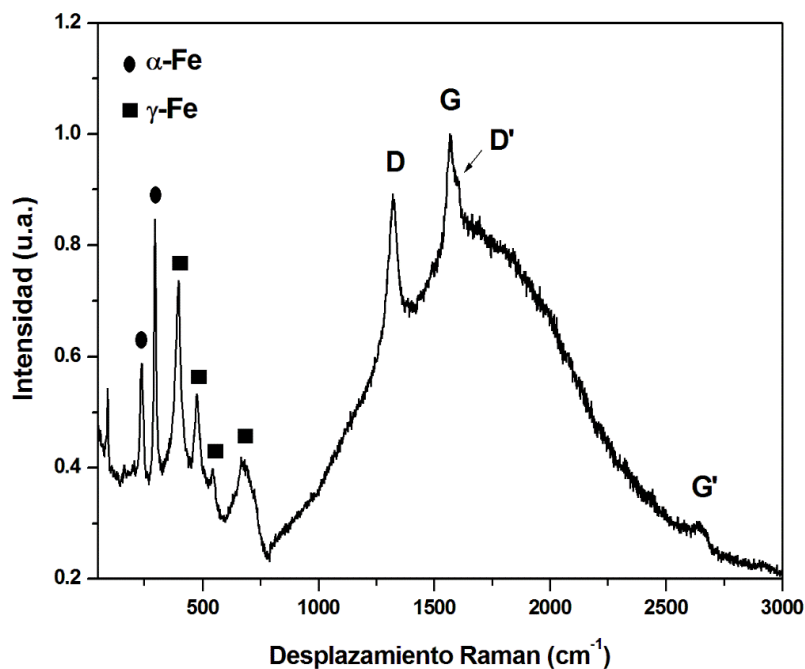


Figura 21. Espectro Raman de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NTCs}$.

En la parte inicial del espectro, de 0 a 1000 cm^{-1} se presentan las bandas de vibración asociadas a las diferentes fases de óxido de hierro.

Entre los 200 y 300 cm^{-1} se observan las primeras dos bandas definidas dentro del espectro, la primera banda se ubica aproximadamente en 238 cm^{-1} , la siguiente banda se encuentra en 298 cm^{-1} , la cual presenta una intensidad doblemente mayor que primera. Realizando una comparación con la literatura¹¹⁷, estas dos bandas se asocian a la fase α de óxido de hierro (hematita).

Seguidamente, entre los 300 y 750 cm^{-1} se encuentran cuatro bandas más, aproximadamente en 395 , 475 , 545 y 675 cm^{-1} ; que de acuerdo con la literatura corresponden a la fase γ de óxido de hierro (maghemita)¹¹⁸.

Dentro del espectro, entre los 1000 y 3000 cm^{-1} se presentan las bandas de vibración características asociadas a materiales carbonosos. Aproximadamente en 1570 cm^{-1} se presenta la banda G correspondiente a la vibración fundamental de elongación tangencial de los átomos de carbono; la cual es una característica intrínseca de los nanotubos de carbono¹⁰³. La banda D, localizada en 1320 cm^{-1} , es indicadora de la presencia de defectos y/o vacantes en las paredes de los tubos y es originada a partir del desorden en la hibridación sp^2 y la pérdida de simetría traslacional en la red de la hoja de grafeno y las fibras de carbono.

También, se presenta una banda G' en 2638 cm^{-1} correspondiente a un sobretono de segundo orden de la banda D; además es posible observar una señal extremadamente débil alrededor de los 1599 cm^{-1} , la cual se puede atribuir a la banda D' cuyo origen se debe al mismo proceso de doble resonancia de la banda D y su sobretono G'¹⁰⁴.

El espectrómetro Raman utilizado contaba con un microscopio óptico integrado del que se obtuvieron las imágenes mostradas en la Figura 22.

Al ser un material de tamaño nanométrico, un microscopio óptico no es el equipo idóneo para su visualización; por lo que las imágenes no son completamente claras. Lo que se puede observar es una muestra polvosa de color rojizo y negro con destellos brillantes.

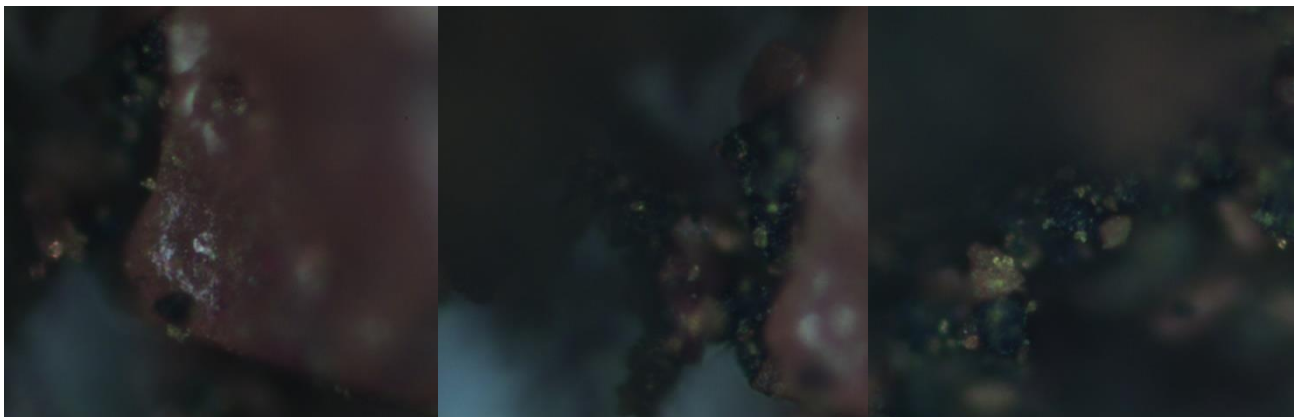


Figura 22. Imágenes ópticas del compuesto.

Por medio de los resultados obtenidos a partir de Espectroscopía Infrarroja y Espectroscopía Raman, es posible inferir que se obtuvo un nanocompósito formado a partir de nanotubos de carbono y nanopartículas de óxido de hierro.

Aunque, es necesario realizar más análisis mediante otras técnicas de caracterización que indiquen la composición o la forma en que se encuentran unidos los materiales en el nanocompósito. Información que sería conveniente obtener antes de realizar los procesos de adsorción para determinar si existe sinergia entre ellos al momento de ser empleado como material adsorbente.

4.4 Adsorción

4.4.1 Nanotubos de carbono

Siguiendo la metodología descrita en la sección 3.5.1 se determinó la capacidad de adsorción de los nanotubos de carbono sobre el crudo de petróleo. En este apartado se describen los resultados obtenidos de los dos procesos de adsorción, convencional y empleando el prototipo de reactor.

El proceso de adsorción convencional se estudió de 0 a 480 min del cual se obtuvo la gráfica que se muestra en la Figura 23.

Por medio de los resultados obtenidos se observó que a 300 min los nanotubos de carbono llegaron a su nivel máximo de saturación, permaneciendo constante ese valor a 330 y 360 min para después disminuir a los 480 min.

Se determinó una capacidad de adsorción de 3.337 g de crudo de petróleo por g de adsorbente y un porcentaje de remoción de 73.92% para 300 min, mientras que a 480 min la capacidad de adsorción disminuyó a 3.2 g por gramo de adsorbente y un porcentaje de remoción de 70.88%.

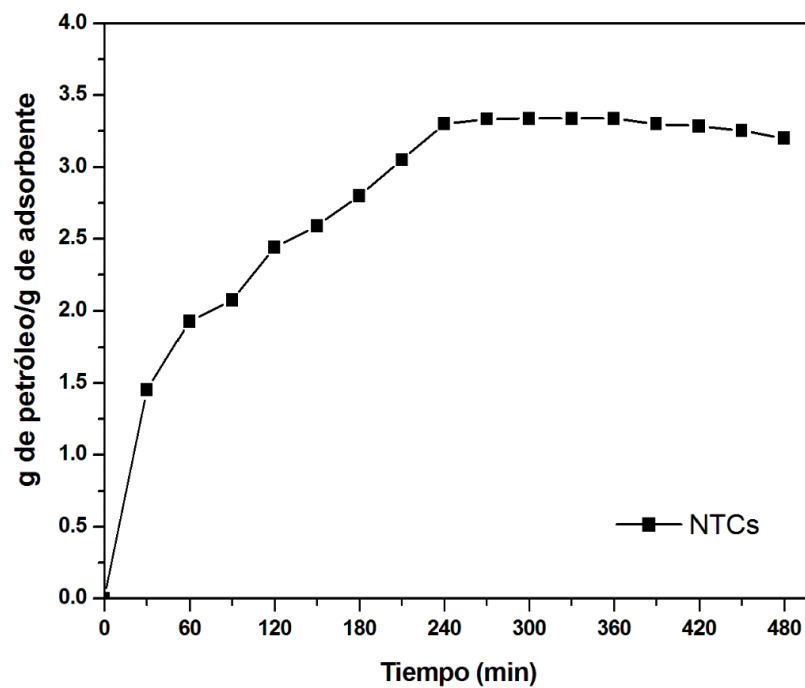


Figura 23. Adsorción de NTCs a diferentes tiempos.

Siguiendo la metodología antes mencionada, de igual manera se estudió el proceso de adsorción de los nanotubos de carbono empleando el reactor.

El proceso se llevó a cabo de 0 a 480 min, obteniendo los valores de la gráfica que se presenta en la Figura 24.

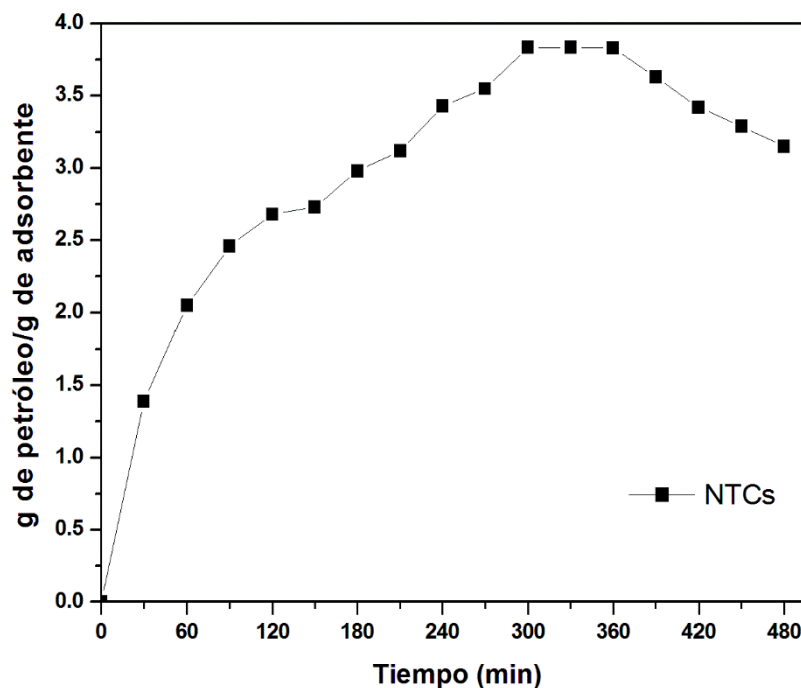


Figura 24. Adsorción de NTCs empleando el reactor.

En la gráfica se observa como la curva tiende a incrementar desde 0 min hasta llegar a un punto máximo a 300 min y permanecer constante a 330 min para empezar a disminuir a 360 min hasta llegar a 480 min.

Para ese punto máximo se determinó una capacidad de adsorción de 3.835 g de crudo de petróleo por g de adsorbente y un porcentaje de remoción de 84.95% disminuyendo hasta 3.15 g de crudo de petróleo por g de adsorbente y un porcentaje de remoción de 69.77% a 480 min.

La finalidad de establecer los mismos tiempos de estudio en ambos procesos es compara los resultados obtenidos. Demostrando así que se tiene una capacidad de adsorción mayor de los nanotubos de petróleo al emplear el reactor.

Esto puede deberse a diversos factores dentro de los dos procesos como son: en adsorción convencional una pequeña parte del material queda adherido al agitador magnético, además que el material adsorbente permanece la mayor parte del tiempo en el fondo de la mezcla. Mientras que en adsorción empleando el reactor el material se desliza sobre las hélices del agitador y tiene un mayor movimiento en toda la solución, lo que genera un mayor contacto entre los nanotubos de carbono y la mezcla de crudo de petróleo y agua.

Se tienen diversos reportes en la literatura sobre el uso de nanotubos de carbono como adsorbentes de petróleo y sus derivados, los cuales han presentado capacidades de adsorción desde 12.5 hasta 69 g de adsorbato por material adsorbente.

Comparando el resultado obtenido en este trabajo con los datos antes mencionados es evidente la diferencia que se presenta sobre la capacidad de adsorción. Sin embargo, se deben considerar algunos factores que pueden influir en el proceso de adsorción como; si los nanotubos son comerciales, si son de pared simple o de pared múltiple, si fueron sintetizados, la técnica de síntesis, si se encuentran puros o formando un compuesto; también, la sustancia que se usó como adsorbato; petróleo, aceites, gasolina, solventes; además, el medio donde encuentre disuelto.

4.4.2 Nanopartículas de Fe₂O₃

Para determinar la capacidad de adsorción de las nanopartículas se siguió la metodología descrita en la sección 3.5.1, siendo un proceso de adsorción por contacto debido a su naturaleza magnética.

En este proceso se emplearon las cuatro muestras obtenidas, Amb 96 y F1 antes y después del tratamiento térmico; en la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para cada muestra.

Tabla 3. Capacidad de adsorción de nanopartículas de óxido de hierro.

Adsorbente	Amb 96 sin TT	Amb 96 con TT	F1 sin TT	F1 con TT
Masa de adsorbente	1 g	1 g	1 g	1 g
Adsorción	0.588 g/g	0.722 g/g	0.234 g/g	0.312 g/g

Es posible observar que se obtuvo una mayor capacidad por parte de las muestras con tratamiento térmico; para la muestra F1 se obtuvo una capacidad de adsorción de 0.312 g de petróleo/g de adsorbente, mientras que la muestra Amb 96 presentó una capacidad de adsorción mayor, adsorbiendo 0.722 g de crudo de petróleo por g de adsorbente.

Se obtuvo una mayor capacidad de adsorción sobre el crudo de petróleo de las muestras Amb 96 y F1 con tratamiento térmico. Aunque ambas son una mezcla de fases de óxido de hierro, las fases γ y α presentan cierta capacidad de adsorción las cuales se determinaron en Amb 96. Mientras que en F1 se tiene una fase hidratada, que puede interferir en el proceso de adsorción.

Al presentar la muestra de Amb 96 una mayor capacidad de adsorción se seleccionó para ser utilizada en el proceso de adsorción empleando el reactor. En este proceso se obtuvo una capacidad de adsorción de 1.03 g de crudo de petróleo por g de adsorbente.

Al comparar los resultados obtenidos, se observó una mayor capacidad de adsorción por parte de las nanopartículas sobre el crudo de petróleo durante el proceso de adsorción empleando el reactor.

Lo anterior puede ser debido a que, durante el proceso de adsorción empleando el reactor las nanopartículas se encuentran en constante movimiento dentro de la mezcla generando así mayor contacto con el crudo de petróleo, favoreciendo la adsorción por parte de las partículas.

En cambio, en el proceso de adsorción por contacto se tienen únicamente crudo de petróleo y no una mezcla, pero las nanopartículas permanecen “inmóviles” durante el proceso, lo que puede disminuir su capacidad de adsorción al no cubrir por completo el área superficial de las partículas.

4.4.3 γ -Fe₂O₃/NTCs

Para determinar la capacidad de adsorción del nanocompósito se siguió la metodología descrita en la sección 3.5.1; siendo un proceso de adsorción por contacto debido a su composición, al contener partículas magnéticas.

Para este proceso de adsorción se obtuvo una capacidad de adsorción de 3.956 g de crudo de petróleo por g de adsorbente y un porcentaje de remoción de 87.63%.

De igual manera se estudió el proceso de adsorción del nanocompósito empleando el reactor, el cual se realizó de 0 a 480 minutos. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 25.

En la gráfica se puede observar la tendencia de la curva al incrementar desde 0 min hasta llegar a una parte “lineal” para después disminuir hasta llegar a 480 min. Aunque parece ser un proceso lineal entre 270 y 360 minutos, no es así, son valores similares siendo el mayor a 330 min.

En este punto máximo se determinó una capacidad de adsorción de 4.052 g de crudo de petróleo por g de adsorbente y un porcentaje de remoción de 89.75% disminuyendo hasta 3.793 g de crudo de petróleo por g de adsorbente y un porcentaje de remoción de 84.08% a 480 min.

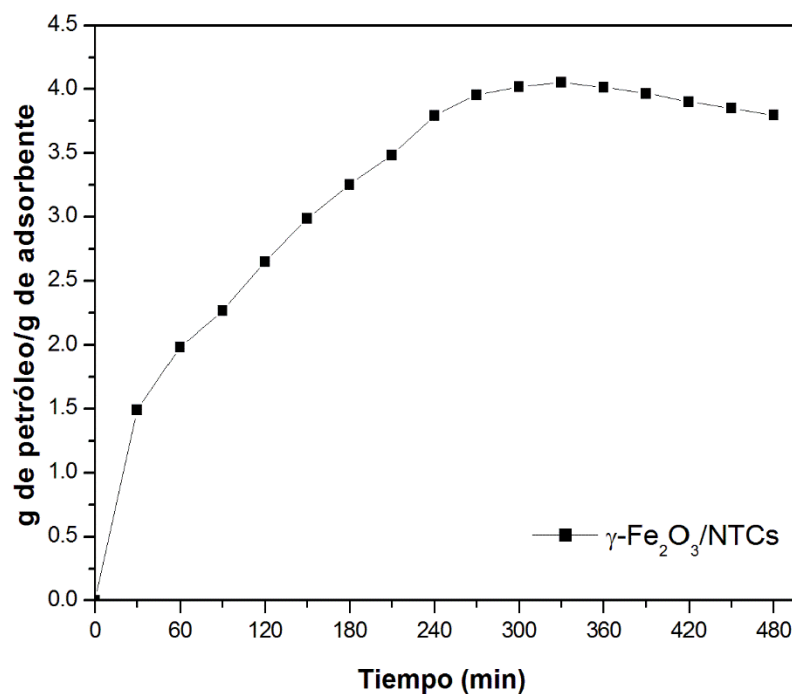


Figura 25. Adsorción de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NTCs}$ empleando el reactor.

A partir de los resultados mostrados anteriormente, se puede determinar que se obtuvo una mayor capacidad de adsorción por parte del nanocompósito durante el proceso de adsorción empleando el reactor que en el proceso de adsorción por contacto.

Esto puede ser debido a que, en el proceso de adsorción por contacto, las partículas del nanocompósito pueden estar en el mismo lugar; similar al proceso de adsorción por contacto usado en las nanopartículas. Mientras que durante el proceso de adsorción empleando el reactor las partículas se encuentran en constante movimiento en toda la mezcla, lo cual puede generar un mayor contacto entre el nanocompósito y el crudo de petróleo para su adsorción.

CONCLUSIONES

Nanotubos de carbono

Se sintetizaron nanotubos de carbono por la técnica de rocío pirolítico empleando una mezcla de tolueno/ferroceno a una temperatura de 800 °C y un tiempo de reacción de 20 minutos.

Se confirmó la obtención de nanotubos de carbono mediante el análisis de Difracción de Rayos X, al coincidir las principales señales de reflexión con el patrón de difracción PDF-00-058-1638 *Carbon Nanotubes*, Además, se obtuvo una distancia interplanar de $d_{002} = 0.34$ nm, valor ligeramente superior al grafito (0.335 nm); debido a la curvatura de las láminas de grafeno en la estructura de nanotubos de carbono de pared múltiple.

Mediante el análisis por Espectroscopía Raman se corroboró la síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple. Determinándose la banda G, como característica intrínseca y la banda D asociada a los defectos presentes en las capas curvadas del grafeno y en los extremos del tubo. Mientras que en la

relación de intensidad de las bandas G y D, I_G/I_D se obtuvo un valor de 0.90, indicando un menor grado de grafitización.

En las micrografías obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido se observó que los nanotubos presentan una morfología de torsión; formando aglomerados al encontrarse de manera aleatoria y de forma no alineada. Debido a esto no se determinó un tamaño exacto, pero se estimaron longitudes superiores a 1 μm y diámetros de 16 a 82 nm. Además, se realizó un análisis EDS del cual se determinó que un 95% de la muestra analizada es carbono.

Posterior a su síntesis y caracterización, los nanotubos de carbono se emplearon como adsorbentes de petróleo. Para el proceso de adsorción convencional se obtuvo una capacidad de adsorción de 3.337 g de crudo de petróleo por g de adsorbente y un porcentaje de remoción de 73.92%. Mientras que, en el proceso de adsorción empleando el reactor se determinó una capacidad de adsorción de 3.835 g de crudo de petróleo por g de adsorbente y un porcentaje de remoción de 84.95%.

Nanopartículas de óxido de hierro

Se obtuvieron nanopartículas de óxido de hierro, Fe_2O_3 , por coprecipitación química, siguiendo dos rutas de síntesis; oxidación en el ambiente y oxidación forzada. Las muestras se etiquetaron como Amb y F, respectivamente.

Mediante el análisis de Difracción de Rayos X, ambas muestras se identificaron como una mezcla de fases de óxido de hierro. En la muestra “Amb 96” se identificaron dos fases de Fe_2O_3 , α (hematita) y γ (maghemita); mientras que en la muestra “F1” se identificó una tercera fase, $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ (goethita), además de las dos fases antes mencionadas.

En este proyecto se planteó como objetivo principal sintetizar nanopartículas de Fe_2O_3 en su fase γ (maghemita). Este objetivo no se logró dado que, los productos de síntesis se identificaron como una mezcla de fases de Fe_2O_3 . Pero se encontró presente la fase de interés, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en los productos obtenidos. A partir de esta identificación, se prosiguió con la caracterización de las muestras.

En el análisis de Espectroscopía Infrarroja se identificaron en las muestras Amb 96 y F1, las bandas de estiramiento y flexión del grupo OH en 3355 y 1350 cm^{-1} , respectivamente. Seguido de una banda en 1060 cm^{-1} correspondiente a la vibración del grupo $(\text{ClO}_4)^{-2}$, una más alrededor de 2350 cm^{-1} indicando la presencia de CO_2 atmosférico. Además, se observó una banda en 898 cm^{-1} asociada a la vibración de tensión del enlace Fe-O en el grupo FeO-H y finalmente una banda en 787 cm^{-1} que se atribuyó a la vibración del enlace Fe-O de la maghemita pura; indicando así la presencia de la fase de interés.

A través de las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido se observaron dos morfologías diferentes, de tipo esférico y de tipo agujas. Además, se determinó un tamaño de partícula de 19 ± 1.4 nm para las partículas

con morfología esférica. También, se realizó un análisis EDS donde se determinó la presencia de Fe y O atribuidos a la formación de óxido de hierro.

Después, las muestras se analizaron mediante un Magnetómetro de Muestra Vibrante. Para la muestra Amb 96 se obtuvo una magnetización de saturación de 14.6 emu/g a 300 K con un comportamiento superparamagnético; mientras que para la muestra F1 se obtuvo una magnetización de saturación de 25.6 emu/g a la misma temperatura presentando el mismo comportamiento.

Posterior a su análisis y caracterización, los 4 productos de síntesis, Amb 96 y F1 antes y después del tratamiento térmico, se emplearon en el proceso de adsorción por contacto. Se obtuvo una mayor capacidad de las muestras con tratamiento térmico, para F1 se determinó una capacidad de adsorción de 0.312 g de petróleo/g de adsorbente, mientras que Amb 96 presentó una capacidad mayor con 0.772 g de petróleo/g de adsorbente.

Al presentar una mayor capacidad de adsorción la muestra de Amb 96, ésta se usó en el proceso de adsorción empleando el reactor, donde se obtuvo una capacidad de adsorción de 1.03 g de crudo de petróleo por g de adsorbente.

γ -Fe₂O₃/NTCs

Se obtuvo un nanocompuesto de nanopartículas de Fe₂O₃ y nanotubos de carbono mediante síntesis ultrasónica.

El producto obtenido se analizó por medio de Espectroscopía Infrarroja, donde se identificó cada una de las bandas presentes en el espectro. Primero, las bandas de estiramiento y flexión del grupo OH en 3120 y 1330 cm^{-1} , respectivamente. Después se identificaron dos bandas más, una en 888 cm^{-1} que se asoció a la vibración de tensión del enlace Fe-O en el grupo FeO-H y otra en 788 cm^{-1} que se atribuyó a la vibración de tensión del enlace Fe-O de la maghemita pura. Además, una banda aproximadamente en 1590 cm^{-1} la cual se asignó a la vibración correspondiente al estiramiento del enlace C=C perteneciente a la estructura de los nanotubos de carbono de pared múltiple.

Mediante Espectroscopía Raman se realizó un análisis del producto obtenido para la identificación de sus componentes. El espectro obtenido se dividió en dos partes para asignación de cada una de las bandas. De 0 a 1000 cm^{-1} se presentan las bandas de vibración asociadas a las diferentes fases de óxido de hierro. Las primeras dos bandas ubicadas aproximadamente en 238 cm^{-1} y 298 cm^{-1} se asociaron a la fase α de óxido de hierro (hematita). Las siguientes cuatro bandas en 395 , 475 , 545 y 675 cm^{-1} ; de acuerdo con la literatura corresponden a la fase γ de óxido de hierro (maghemita). Después, entre 1000 y 3000 cm^{-1} se presentan las bandas de vibración características asociadas a materiales carbonosos. En 1570 cm^{-1} se identificó la banda G, correspondiente a la vibración fundamental de elongación tangencial de los átomos de carbono, característica intrínseca de los nanotubos de carbono. La banda D se localizó en 1320 cm^{-1} , la cual indica la presencia de defectos y/o vacantes en las paredes de los tubos. También, se presentó una banda en 2638 cm^{-1} identificada como G' que corresponde a un

sobretono de segundo orden de la banda D, además de una señal extremadamente débil en 1599 cm^{-1} , que se atribuyó al proceso de doble resonancia de la banda D y su sobretono G'.

A partir de ello se determinó la presencia de nanotubos de carbono y nanopartículas de óxido de hierro dentro del nanocompósito. Sin embargo, se requiere de un análisis minucioso que contribuya en la identificación de la composición o unión del nanocompósito, además de su tamaño y morfología.

Posterior a su análisis y caracterización el producto obtenido se utilizó como material adsorbente en los procesos de adsorción por contacto y empleando el reactor. Se obtuvo una capacidad de adsorción de 3.956 g de crudo de petróleo por g de adsorbente y un porcentaje de remoción de 87.63% en el proceso de adsorción por contacto. Mientras que en el proceso de adsorción empleando el reactor se obtuvo una capacidad de adsorción de 4.052 g de crudo de petróleo por g de adsorbente y un porcentaje de remoción de 89.75%.

Mediante los resultados obtenidos en los diferentes procesos de adsorción, es posible concluir que se obtuvo una mayor capacidad de adsorción por parte de cada uno de los materiales usados como adsorbentes de crudo de petróleo durante los procesos de adsorción donde se empleó el reactor.

REFERENCIAS

- 1.- Gershenson (2018). Nexos. Recuperado el 26 de Junio de 2018, de <https://www.nexos.com.mx/?p=3202>
- 2.- Blogecologista. (2015). Blogecologista. Recuperado el 11 de Mayo de 2015, de <http://blogecologista.com/el-dioxido-de-carbono/>
- 3.- OCDE. (2016). International Energy Agency . Recuperado el 12 de Enero de 2016, de <http://www.iea.org/statistics/statisticssearch/report/?year=2013&country=GERMANY&product=ElectricityandHeat>
- 4.- Inagaki, M., Kawahara, A., Bishi, Y., & Iwashita, N. (2002). Heavy oil sorption and recovery by using carbon fiber felts. Carbon, 9, 1487-1492.
- 5.- Nikkhah, A. A., Zilouei, H., Asadinezhad, A., & Keshavarz, A. (2015). Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay. Chemical Engineering Journal, 262, 278-285.
- 6.- Yoon, H., Na, S.-H., Choi, J.-Y., Latthe, S., Swihart, M., Al-Deyab, S., & Yoon, S. (2014). Gravity-Driven Hybrid Membrane for Oleophobic-Superhydrophilic Oil-Water Separation and Water Separation and Water Purification by Graphene. Langmuir, 30, 11761-11769.
- 7.- Limited, T. I. (s.f.). Uso de materiales adsorbentes en la respuesta a derrames de hidrocarburos. London, United Kingdom.

- 8.- Fakhul-Razi , A., Pendashteh, A., Abdullah, L., Biak, D., Madaeni, S., & Abidin , Z. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 530-551.
- 9.- Garza Rodríguez, R. E., Martínez , L. A., & Vega Sánchez, P. (2013). Adsorción y su aplicación en tratamientos de efluentes industriales. *CienciAcierta*, 3-6.
- 10.- Chromatography Today. (2018). (Lambate Online) Recuperado el 20 de Febrero de 2018, de <https://www.chromatographytoday.com/news/hplc-uhplc/31/breaking-news/adsorption-absorption-and-desorption-mdash-whatsquos-the-difference/31397>
- 11.- The Research Council of Norway. (2010). Cleaning up oil with peat moss. *Science Daily*. Recuperado el 27 de Junio de 2018 de www.sciencedaily.com/releases/2010/04/100415085315.htm
- 12.- Ali, N., El-Harbawi, M., Jabal , A. A., & Yin, C.-Y. (2011). Characteristics and oil sorption effectiveness of kapok fibre, sugarcane bagasse and rice husks:oil removal suitability matrix. *Environmental Technology*, 481-486.
- 13.- Merlini, C., Barra , G. M., Schmitz, D. P., Ramóá, S. D., Silveira, A., & Medeiros Araujo, T. (2014). Polyaniline-coated coconut fibers: Structure, properties and their use as conductive additives in matrix of polyurethane derived from castor oil. *Polymer Testing*, 18-25.
- 14.- Sawdust Tested as Oil Spill Cleanup Material. (2016). *Engineering 360. Energy and natural Resources*. Recuperado el 27 de Junio de 2018 de <https://insights.globalspec.com/article/3827/sawdust-tested-as-oil-spill-cleanup-material>
- 15.- Hosseinzadeh, H., & Mohammadi, S. (2014). Synthesis of a Novel Hydrogel Nanocomposite Coated on Cotton Fabric for Water–Oil Separation. *Water Air Soil Pollut*, 225, 2115.

- 16.- Shi, S., Sadullah, M., Gondal, M., Sui , Y., Lui, S., Yamani, Z., . . . Mao, J. (2015). Wetting and non-wetting behavior of abrasive paper for oil water separation and oil spill cleanup. *Research on Chemical Intermediates* , 41, 8019-8029.

- 17.- Hussein, M., Amer, A., El-Maghraby, A., & Taha, N. (2009). Availability of barley straw application on oil spill clean up. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 123-130.

- 18.- Fonseca , A., Guerreiro, M., & Abreu, I. (2012). Cork Sorbnets for Aquatic Oil Spills Clean Up. *Proceedings of ECOWOOD*.

- 19.- Vera Alatriza, C. (2006). Capacidad de adsorción de contaminantes químicos de aguas residuales utilizando piedra pómez (pumicita). Peru: Universidad Nacional del Altiplano.

- 20.- Pintor , A. M., Vilar , V. J., Botelho, C. M., & Boaventura, R. A. (2016). Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 229-255.

- 21.- Hsu, R.-S., Chang, W.-H., & Lin, J.-J. (2010). Nanohybrids of Magnetic Iron-Oxide Particles in Hydrophobic Organoclays for Oil Recovery. *Applied Materials & Interfaces*, 2(5), 1349-1354.

- 22.- Timur, C., & Ramona, P. (2012). Effects of natural absorbant to the oil, gasoline and diesel soil pollution. *Annals of the University of Petrosani, Mining Engineering*, 303-307.

- 23.- Sakthivel, T., Reid , D. L., Golstein , I., Hench, L., & Seal , S. (2013). Hydrophobic High Surface Area Zeolites Derived from Fly Ash Oil Spill Remediation. *Environmental Science & Technology*, 5843-5850.

- 24.- Perego , C., Bagatín , R., Tagliabue, M., & Vignola , R. (2013). Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166, 37-49.

- 25.- Ma, W., Zhang, Q., Samal, S. K., Wang, F., Gao, B., Pan , H., . . . Huang, C. (2016). Core–sheath structured electrospun nanofibrous membranes for oil–water separation. *RSC Advances*, 6, 41861-41870.

- 26.- Duan , B., Gao, H., He , M., & Zhang, L. (2014). Hydrophobic Modification on Surface of Chitin Sponges for Highly Effective Separation of Oil. *Applied Materials & Interfaces*, 19933-19942.

- 27.- Peng , L., Yuan , S., Yan, G., Yu , P., & Luo, Y. (2014). Hydrophobic Sponge for Spilled Oil Absorption. *Journal of Applied Polymer Science*, 40886 (1-7).

- 28.- Tatarintseva, E., Karpenko, A., Olshanskaya, L., Serebryakov, A., & Nagar, Y. (2015). Oil sorbent from polyethylene-terephthalate wastes. *Chemical and Petroleum Engineering*, 356-360.

- 29.- Ortega , R. A., Carter , E. S., & Ortega , A. E. (2016). Nylon 6,6 Nonwoven Fabric Separates Oil Contaminantes from Oil-in-Water Emulsions. *PLOS ONE*, 1-9.

- 30.- Edelstein , A., & Cammarata, R. (1996). *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. New York, NY: Taylor & Francis Group.

- 31.- Gupta , S., & Tai, N.-H. (2016). Carbon materials as oil sorbents: a review on the synthesis and performance. *Journal of Material Chemistry A*, 4, 1550-1565.

- 32.- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58.

- 33.- Álvarez Méndez, J. (2015). Nanotubos de carbono. Empleo como material adsorbente para la determinación de metales. Santiago de Compostela, España: Universidad de Santiago de Compostela.
- 34.- Tasis , D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., & Prato, M. (2006). Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chemical Reviews*, 1105-1136.
- 35.- Ando, Y., & Zhao, X. (2006). Synthesis of Carbon Nanotubes by Arc-Discharge Method. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 16(3), 123-137.
- 36.- Chrzanowska, J., Hoffman, J., Małolepszy, A., Mazurkiewicz, M., & Stobinski, L. (2015). Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: effect of laser wavelength. *Basic Solid State Physics*, 252, 1860-1867.
- 37.- Khatri, I., Soga, T., Jimbo, T., Adhikari, S., Aryal, H. R., & Umeno, M. (2009). Synthesis of single walled carbon nanotubes by ultrasonic spray pyrolysis method. *Diamond & Related Materials*, 18, 319-323.
- 38.- Li, P., & Zhang, J. (2016). CVD Growth of Carbon Nanotube Forest with Selective Wall-Number from Fe-Cu Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry*, 120, 11163-11169.
- 39.- Chaudhuri, S., Chatterjee, R., & Ghosh, D. (2016). Study of the Variables in the Synthesis of Carbon Nanotubes by the Spray Pyrolysis of Benzene-Ferrocene Mixtures. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 69(3), 741-749.
- 40.- Uriza-Vega, E., Herrera-Ramírez, M., López-Meléndez, C., Estrada-Guel, I., Martínez-Franco, E., Martínez-Sánchez, R., & Carreño-Gallardo, C. (2017). Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes Via Spray Pyrolysis Method. *Microscopy and Microanalysis*, 23.

- 41.- Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenos, J., Tasis, D., Siokou, A., . . . Galiotis, C. (2008). Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* 46, 833-840.

- 42.- Wang, H., Lin, K.-Y., Jing, B., Krylova, G., Sigmon, G., McGinn, P., . . . Chongzheng, N. (2013). Removal of oil droplets from contaminated water using magnetic carbon nanotubes. *SciVerse ScienceDirect*, 4198-4205.

- 43.- Brunetti, F., Herrero, M. A., Muñoz, J., Díaz-Ortiz, A., Alfonsi, J., Meneghetti, M., . . . Vázquez, E. (2008). Microwave-Induced Multiple Functionalization of Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 8094-8100.

- 44.- Rodríguez, A., & Zea, H. (2014). Modificación del proceso de reducción expansiva para la síntesis de nanopartículas de hierro. *Universitas Scientiarum*, 19(2), 153-160.

- 45.- Bae, D., Lee, Y., Kim, D., Lee, S., Chang, K., Yi, G., & Lee, G. (2014). Nonhydrolytic sol-gel and gram-scale synthesis of surfactant-free maghemite nanoparticles with high surface area. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 606-610.

- 46.- Horner, O., Neveu, S., de Montredon, S., Siaugue, J.-M., & Cabuil, V. (2009). Hydrothermal synthesis of large maghemite nanoparticles: influence of the pH on the particle size. *Journal of Nanoparticle Research*, 1247-1250.

- 47.- Sabbaghan, M., & Sofalgar, P. (2016). Single-phase γ -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized by green ionothermal method and their magnetic characterization. *Ceramics International*, 16813-16816.

- 48.- Pascal, C., Pascal, J., & Favier, F. (1999). Electrochemical Synthesis for the Control of γ -Fe₂O₃ Nanoparticle Size, Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior. *Chemical Materials*, 141-147.

- 49.- Aliahmad, M., & Moghaddam, N. N. (2013). Synthesis of maghemite (γ - Fe_2O_3) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. *Materials Science Poland*, 31(2), 264-268.

- 50.- Vida-Vidal, J., Rivas, J., & López-Quintela, M. (2006). Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method. *Colloids and Surfaces*, 44-51.

- 51.- Tartaj, P., González- Carreño , T., & Serna , C. (2003). Magnetic Behavior of γ - Fe_2O_3 Nanocrystals Dispersed in Colloidal Silica Particles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 20-24.

- 52.- Babay, S., Mhiri, T., & Toumi, M. (2015). Synthesis, structural and spectroscopic characterization of maghemite γ - Fe_2O_3 prepared by one-step coprecipitation route. *Journal of Molecular Structure*, 286-293.

- 53.- Hai, H. T., Kura, H., Takahashi, M., & Ogawa, T. (2010). Facile synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles by reduction phase transformation from γ - Fe_2O_3 nanoparticles in organic solvent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341, 194-199.

- 54.- Wang, C., Yang, S., Ma , Q., Jia, X., & Ma , P.-C. (2017). Preparation of carbon nanotubes/graphene hybrid aerogel and its application for the adsorption of organic compounds. *Carbon*, 765-771.

- 55.- Khoshnevis, H., Mint, S. M., Yedinak, E., Tran, T., Zadhoush, A., Youssefi, M., . . . Duong, H. (2018). Super high-rate fabrication of high-purity carbon nanotube aerogels from floating catalyst method for oil spill cleaning. *Chemical Physics Letters*, 146-151.

- 56.- Hu, L., Gao, S., Ding, X., Wang, D., Jiang, J., & Jiang, L. (2015). Photothermal-Responsive Single-Walled Carbon Nanotube-Based Ultrathin Membranes for On/Off Switchable Separation of Oil-in-Water Nanoemulsions. *ACS Nano*, 5, 4835-4842.

- 57.- An , Y.-P., Yang, J., Yang , H.-C., Wu, M.-B., & Xu, Z.-K. (2018). Janus Membranes with Charged Carbon Nanotube Coatings for Deemulsification and Separation of Oil-in-Water Emulsions. *Applied Materials & Interfaces*, 9832-9840.
- 58.- Chen, F., Lu, Y., Liu, X., Song, J., He, G., Tiwari , M. K., . . . Parkin, I. P. (2017). Table Salt as a Template to Prepare Reusable Porous PVDF–MWCNT Foam for Separation of Immiscible Oils/Organic Solvents and Corrosive Aqueous Solutions. *Advanced Funtional Materials*, 27, 1702926.
- 59.- Jin, L., Hu, B., Kuddannaya, S., Zhang, Y., Li, C., & Wang, Z. (2017). A three-dimensional carbon nanotube–nanofiber composite foam for selective adsorption of oils and organic liquids. *Polymer Composites*.
- 60.- Sun , H., La , P., Zhu, Z., Liang, W., Yang, B., Zhao, X., . . . Li, A. (2014). Hydrophobic carbon nanotubes for removal of oils and organics from water. *Journal of Materials Science*, 49, 6855-6861.
- 61.- Liu, T., Chen, S., & Liu, H. (2015). Oil Adsorption and Reuse Performance of Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Procedia Engineering*, 102, 1896-1902.
- 62.- Liu, J., Li , X., Jia, W., Ding, M., Zhang , Y., & Ren, S. (2015). Separation of Emulsified Oil from Oily Wastewater by Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes. *Journal of Dispersion Science and Technology*.
- 63.- Fard , A. K., Rhadfi, T., Mckay, G., Al-marri , M., Abdala , A., Hilal, N., & Hussien, M. (2016). Enhancing oil removal from water using ferric oxide nanoparticles doped carbon nanotubes adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 293, 90-101.
- 64.- Cao, X., Zang, L., Bu, Z., Sun, L., Guo, D., & Wang, C. (2016). Microfluidic fabrication of magnetic porous multi-walled solvent adsorption. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 10479-10485.

- 65.- Fard , K. A., Mckay, G., Manawi, Y., Malaibari, Z., & Hussien, M. (2016). Outstanding adsorption performance of high aspect ratio and super-hydrophobic carbon nanotubes for oil removal. *Chemosphere*, 164, 142-155.
- 66.- Li, Z., Chen, J., & Ge, Y. (2017). Removal of lead ion and oil droplet from aqueous solution by lignin-grafted carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 308, 809-817.
- 67.- Moustafa, Y., Al-Sabagh, A., Younis, S., Khalil, M. M., & Abdel-Salam, M. (2017). Preparation of magnetic carbon nanotube nanocomposite for enhancing the separation of dissolved hydrocarbon from petroleum wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2240-2250.
- 68.- Wu, J., An, A. K., Guo, J., Lee, E.-J., Farid, M. U., & Jeong, S. (2017). CNTs reinforced super-hydrophobic-oleophilic electrospun polystyrene oil sorbent for enhanced sorption capacity and reusability. *Chemical Engineering Journal*, 526-536.
- 69.- Sasikala, S. P., Mahesh, K., Prabhakaran, P., Mohammed, A., & Ananthakumar, S. (2018). Multiwall carbon nanotube reinforced teflon fibrils for oil spill clean up and its effective recycling as textile dye sorbent. *Journal of Environmental Management*, 211, 198-205.
- 70.- Li, Z., Wang, B., Qin, X., Wang, Y., Liu, C., Shao, Q., . . . Guo, Z. (2018). Superhydrophobic/Superoleophilic Polycarbonate/Carbon Nanotubes Porous Monolith for Selective Oil Adsorption from Water. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 13747-13755.
- 71.- Lico, D., Vuono, D., Nagy, J., & De Luca , P. (2019). Removal of unleaded gasoline from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Environmental Management*, 636-643.

- 72.- Sharma, B., Joshi, M., & Singh, R. (2014). A novel of synthesis of iron oxide nanoparticles for separation of water-oil, water-diesel, water-petrol. *Physics of Semiconductor Devices*, 565-567.
- 73.- Palchoudhury, S., & Lead, J. (2014). A Facile and Cost-Effective Method for Separation of Oil–Water Mixtures Using Polymer-Coated Iron Oxide Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 48, 14558-14563.
- 74.- Shayan, N. N., & Mirzayi, B. (2015). Adsorption and Removal of Asphaltene Using Synthesized Maghemite and Hematite Nanoparticles. *Energy & Fuels*, 29, 1397-1406.
- 75.- Tarboush, B., & Husein, M. (2015). Dispersed Fe₂O₃ nanoparticles preparation in heavy oil and their uptake of asphaltenes. *Fuel Processing Technology*, 133, 120-127.
- 76.- Dias da Costa, R. M., Hungerbuhler, G., Saraiva, T., De Jong, G., Silva Moraes, R., Goncalves Furtado, E., . . . Gomes de Sousa Junior, F. (2017). Green polyurethane synthesis by emulsion technique: a magnetic composite for oil spill removal. *Polímeros*, 273-279.
- 77.- Rotaru, R., Fortuna, M. E., Cojocaru, C., Samoila, P., Pricop, L., & Harabagiu, V. (2019). VISCOSE-MAGHEMITE/GOETHITE POLYMERIC COMPOSITE AS SORBENT FOR OIL SPILL CLEANUP. *Environmental Engineering and Management Journal*, 1193-1200.
- 78.- Sadegh, H., Shahryari-ghoshekandi, R., & Kazemi, M. (2014). Study in synthesis and characterization of carbon nanotubes decorated by magnetic iron oxide nanoparticles. *International Nano Letters*, 4, 129-135.
- 79.- Abdar, A., Sarafras-Yazdi, A., Amiri, A., & Bagheri, N. (2016). Magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by Fe₃O₄@polypyrrole/carbon nanotubes. *Journal of Separation Science*, 39, 2746-2753.

- 80.- Corps Ricardo, A., Guzmán Bernardo , F., Zougagh, M., Rodríguez Martín-Doimeadios, R. C., & Ríos , Á. (2017). Magnetic nanoparticles—carbon nanotubes hybrid composites for selective solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and determination by ultra-high performance liquid chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409, 5125-5132.
- 81.- Kin, T. I., Nunnery, G. A., Jacob, K., Schwartz, J., Liu , X., & Tannenbaum, R. (2010). Synthesis, Characterization, and Alignment of Magnetic Carbon Nanotubes Tethered with Maghemite Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 6944-6951.
- 82.- Gatabi, M. P., Moghaddam, H. M., & Ghorbani, M. (2016). Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 117-125.
- 83.- Tavakkoli, M., Kallio, T., Reynaud, O., Nasibulin, A., Sainio, J., Jiang, H., . . . Laasonen, K. (2016). Maghemite nanoparticles decorated on carbon nanotubes as efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journals of Materials Chemistry A*, 4, 5216-5222.
- 84.- Silva Díaz , N., Valdez Salas , B., Nedev, N., Curiel Alvarez, M., Bastidas Rull, J., Zlatev, R., & Stoytcheva, M. (2017). Synthesis of Carbon Nanofibers with Maghemite via a Modified Sol-Gel Technique. *Journal of Nanomaterials*, 10.
- 85.- Ramos Guivar, J., Sadrollahi, E., Menzel, D., Ramos Fernandes, E., López, E., Morales Torres, M., . . . Litterst, J. (2017). Magnetic, structural and surface properties of functionalized maghemite nanoparticles for copper and lead adsorption. *RSC Advances*, 7, 28763-28779.
- 86.- Bhakta, A., Kumari, S., Hussain, S., Martins, P., Mascarenhas, R., Delhalle, J., & Mekhalif, Z. (2019). Synthesis and characterization of maghemite nanocrystals decorated multi-wall carbon nanotubes for methylene blue dye removal. *Chemical routes to materials*, 200-216.

- 87.- Ortega García, B., Kharissova, O., Aguirre-Tostado, F., & Rasika Dias. (2015). Synthesis and Study of Carbon Nanotubes by the Spray Pyrolysis Method Using Different Carbon Sources. *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 1752, 31-38.
- 88.- Kang, S. Y., Risbud, S., Rabolt, J., & Stroeve, P. (1996). Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particles. *Chemistry of Materials*, 8, 2209-2211.
- 89.- Yousefi, A., Seyyed Ebrahimi, S., Seyfoori, A., & Mahmoodzadeh Hosseini, H. (2017). Maghemite Nanorods and Nanospheres: Synthesis and Comparative Physical and Biological Properties. *Journal of Bionanoscience*.
- 90.- Ding, J., Gao, Q., Li, X.-S., Huang, W., Shi, Z.-G., & Feng, Y.-Q. (2011). Magnetic solid-phase extraction based on magnetic carbon nanotube for the determination of estrogens in milk. *Journal of Separation Science*, 2498-2504.
- 91.- Katusich, O. I., & Ríos, S. (2016). Materiales naturales alternativos para la remoción de hidrocarburos en suelos. *Materiales en Adsorción y Catálisis*, 5-12.
- 92.- Starbird-Pérez, R., & Montero-Campos, V. (2015). Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles toward arsenic removal from drinking water. *Tecnología en Marcha*, 45-54.
- 93.- Martínez Aguilar, M., Cortés, F. B., & Franco Araiza, C. A. (2013). Water remediation based on oil adsorption using polar and non polar nanoparticles. *Informador Técnico*, 59-68.
- 94.- Brady, J. B., & Boardman, S. J. (1995). Introducing Mineralogy Students to X-Ray Diffraction through Optical Diffraction Experiments using Lasers. *Journal of Geological Education*, 43(5), 471-476.

- 95.- Callister, W. J. (2001). Fundamentals of Materials Science and Engineering. John Wiley & Sons. Inc.
- 96.- Stuart, B. (s.f.). Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Wiley.
- 97.- Ferraro J. R., Nakamoto K. & Brown C. W. (2003). Introductory Raman Spectroscopy. Elsevier.
- 98.- Goldstein, J., Newbury, D., Michael, J., Ritchie, N. W., Scott, J. H., & Joy, D. C. (s.f.). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. New York, NY, USA: Wiley.
- 99.- Saber, O., Mohamed, N., & Arafat, S. (2015). Conversion of iron oxide nanosheets to advanced magnetic nanocomposites for oil spill removal. RSC Advances, 5, 72863-72871.
- 100.- Santana Méndez, C. I. (2013). *Funcionalización de nanotubos de carbono para aplicaciones médicas*. Monterrey, N.L.: CIMAV.
- 101.- Palser, A. H. (1999). Interlayer interactions in graphite and carbon nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4459-4464.
- 102.- Nadafan, M., Shaker Alattar, A., Dehghani, Z., & Malekfar, R. (2020). Detecting compressive strain by evaluation of Raman spectroscopy of the multiwall Carbon nanotubes/TiO₂. *International Journal of Nano Dimension*, 168-176.
- 103.- Nguyen, T. K., Bannov, A., Popov, M., Jong-Won, Y., Nguyen, A., & Yong Soo, K. (2018). High-temperature-treated multiwall carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 6526-6531.

- 104.- Jiménez, F., Mondragón, F., & López, D. (2012). Raman characterization of coal chars obtained in a pressurized bed reactor. *Ingeniería y Competitividad*, 111-118.

- 105.- Winsett , J., Moilanen, A., Paudel , K., Kamali, S., Ding, K., Cribb, W., . . . Neupane, S. (2019). Quantitative determination of magnetite and maghemite in iron oxide nanoparticles using Mössbauer spectroscopy. *SN Applied Sciences*, 1:1636.

- 106.- Muhammad , M., Fatmaliana, A., & Jalil, Z. (2019). Study of hematite mineral (Fe₂O₃) extracted from natural iron ore prepared by co-precipitation method. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 348.

- 107.- Su, M., Fang, Y., Yin, W., Gu, J., Liang, H., Li, P., & Wu, J. (2019). Enhanced hexavalent chromium removal by activated carbon modified with micro-sized goethite using a facile impregnation method. *Science of the Total Environment*, 47-56.

- 108.- Rodríguez , A., & Zea, H. (2014). Modificación del proceso de reducción expansiva para la síntesis de nanopartículas de hierro. *Universitas Scientiarum*, 153-160.

- 109.- Sudhakar, K., Kumar , P. A., Kumar, P. B., Raghavender, A., Ravi, S., Kenie, N. D., & Lee, Y.-I. (2018). Synthesis of γ -Fe₂O₃ Nanoparticles and Catalytic activity of Azide-Alkyne Cycloaddition Reactions. *Asian Journal of Nanoscience and Materials*, 172-182.

- 110.- Hu, L., Percheron, A., Chaumont, D., & Brachis, C.-H. (2011). Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: magnetite, maghemite and hematite. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 198-205.

- 111.- Tadic, M., Panjan , M., Tadic , B. V., Lazovic, J., Damnjanovic, V., Kopani, M., & Kopanja, L. (2019). Magnetic properties of hematite (α - Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by sol-gel synthesis method: The influence of

particle size and particle size distribution. *Journal of ELECTRICAL ENGINEERING*,, 71-76.

- 112.- Ebrahimisadr, S., Aslibeiki, B., & Asadi, R. (2018). Magnetic Hyperthermia Properties of Iron Oxide Nanoparticles: The Effect of Concentration. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 119-121.
- 113.- Demirezen, D. A., Yildiz, Y., Yilmaz, S., & Yilmaz, D. D. (2018). Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using *Ficus carica* (common fig) dried fruit extract. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 241-245.
- 114.- Yousefi, A., Seyyed , E. S., Seyfoori, A., & Mahmoodzadeh, H. H. (2018). Maghemite Nanorods and Nanospheres: Synthesis and Comparative Physical and Biological Properties. *BioNanoScience*, 95-104.
- 115.- Tadic, M., Panjan , M., Tadic , B. V., Lazovic, J., Damnjanovic, V., Kopani, M., & Kopanja, L. (2019). Magnetic properties of hematite (α – Fe_2O_3) nanoparticles synthesized by sol-gel synthesis method: The influence of particle size and particle size distribution. *Journal of ELECTRICAL ENGINEERING*,, 71-76.
- 116.- Hiemstra, T. (2018). Surface structure controlling nanoparticles behavior: magnetism of ferrihydrite, magnetite, and maghemite. *Environmental Science: Nano*, 3.
- 117.- Lu, J.-F., & Tsai, C.-J. (2014). Hydrothermal Phase Transformation of Hematite to Magnetite. *Nanoscale Research Letters*, 230.
- 118.- Ashraf, M. A., Wiener, J., Farooq, A., Saskova, J., & Noman, M. t. (2018). Development of Maghemite Glass Fibre Nanocomposite for Adsorptive Removal of Methylene Blue. *Fibers and Polymers*, 1735-1746

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

BRENDA VIRIDIANA GÓMEZ LOMELÍ

Candidato para el grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Química de Materiales

Título de Tesis:

Síntesis de nanocompuestos adsorbentes con propiedades magnéticas para la separación de mezclas de hidrocarburos en agua dentro de un reactor

Campo de estudio: Nanomateriales

Brenda Viridiana Gómez Lomeli nació en Ruiz, Nayarit, México, el 8 de octubre de 1992, es hija de Patricia Lomelí Rafael. En el año 2010 inició sus estudios de educación superior y en el año 2016 recibió el título de Ingeniero Químico por la Universidad Autónoma de Nayarit.